



Sara da Costa Ferreira **Variação diária e sazonal de OC e EC no aerossol**
Alves **urbano do Porto**



**Sara da Costa Ferreira
Alves**

**Variação diária e sazonal de OC e EC no aerossol
urbano do Porto**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente realizada sob a orientação científica da Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Dissertação elaborada no âmbito do Projeto CLICURB (EXCL/AAG-MAA/0385/2012 financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Dissertação elaborada no âmbito do Projeto AIRUSE - Testing and Development of Air Quality Mitigation Measures in Southern Europe, LIFE11 ENV/ES/000584 financiado pela Comissão Europeia

O Júri

Presidente

Professor Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Vogais

Doutor Alexandre Filipe Fernandes Caseiro

Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente

Professora Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes

Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Orientadora)

Agradecimentos

Em primeiro lugar não posso deixar de agradecer à minha orientadora, Doutora Teresa Nunes, por todo o apoio dado ao longo de toda dissertação assim como toda a disponibilidade que sempre demonstrou ter comigo quer fosse para corrigir ou orientar na dissertação como também para me acalmar em momentos em que eu me encontrava mais preocupada.

Ao Danilo, por todo o apoio e ajuda que me prestou durante toda a dissertação sem ter nenhuma obrigação de o fazer.

A Maria João, por todos os momentos lúdico-laborais que me proporcionou durante toda esta etapa e que tanto me ajudaram na realização da dissertação.

Ao meus amigos, no qual tenho de salientar a Carla, a Diana Braga, o Gonçalo, o Jorge, a Patrícia e a Diana por todo apoio e amizade que me dão e que foi fundamental nesta etapa.

A minha família, na qual não posso destacar nenhum nome porque seria injusto estar a destacar um nome quando tive tantas pessoas que me ajudaram e apoiaram ao longo desta etapa.

Ao Diogo, por ser o meu maior Apoio e ser a pessoa que nunca me deixa cair. Obrigada por tudo o que fazes por mim e por todos os dias me ajudares a tornar-me uma pessoa melhor.

Palavras-chave

Aerossol Carbonoso, Carbono Orgânico, Carbono Negro, Carbono Elementar, Método termo-ótico, aetalómetro

Resumo

Para se combater os efeitos nocivos no ambiente e na saúde do aerossol atmosférico é necessário conhecer as suas características, fontes e o seu comportamento na atmosfera. O aerossol carbonoso, constituído pelo Carbono Elementar (EC/BC), Carbono Orgânico (OC) e em quantidades mais pequenas por carbonatos (CC) é uma das frações que mais contribui para a composição e massa das partículas atmosféricas.

Ao longo dos anos esta fração tem vindo a observar um interesse crescente devido ao papel que alguns dos seus constituintes desempenham no balanço radiativo, efeitos tóxicos e nocivos no ambiente e na saúde humana. Um dos principais problemas associados à caracterização da fração carbonosa reside no fato de os métodos e técnicas de análise possuírem várias limitações não permitindo uma correta separação entre os principais grupos que o constituem, OC e EC, embora a quantificação da fração total de carbono não suscite dúvidas.

O presente trabalho teve como objetivo a caracterização da fração carbonosa de $PM_{2.5}$ e PM_{10} de uma zona urbana com elevada influência de tráfego rodoviário recorrendo a diferentes métodos (métodos óticos e térmicos), assim como à avaliação das diferenças introduzidas por cada uma delas na quantificação da matéria carbonosa no aerossol atmosférico. Independentemente das diferenças encontradas pela técnica de análise, fez-se também uma análise da variabilidade das concentrações dos diferentes constituintes carbonosos para a fração fina e grossa das partículas em suspensão ao longo de um ano. As amostras de PM foram colhidas, tendo sido para o efeito usado um amostrador de elevado caudal com cabeça PM_{10} e com um prato de impacção (diâmetro de corte $2.5 \mu m$). No total foram colhidos 131 pares de amostras, $PM_{2.5-10}$ e $PM_{2.5}$, distribuídos uniformemente ao longo do ano. A fração carbonosa representa em média mais do que 31% e 30% de partículas $PM_{2.5}$ e PM_{10} , respetivamente. Em relação à distribuição dos constituintes OC e EC, observou-se que o segundo não tem representação significativa na fração grossa ($PM_{2.5-10}$), enquanto na fração fina pode representar mais de 50% da componente carbonácea do aerossol. A análise dos rácios OC/EC permite investigar sobre as potenciais fontes responsáveis pelas suas concentrações no local, assim como fazer uma estimativa do aerossol carbonoso de origem secundária.

Keywords

Carbonaceous aerosol, Organic Carbon, Black Carbon, Elemental Carbon, Thermo-optical methods, Aethalometer

Abstract

To understand the harmful effects of carbonaceous aerosols is necessary to know its characteristics, sources and behavior in the atmosphere. The carbonaceous aerosol is formed by Elemental Carbon (EC), Organic Carbon (OC) and smaller amounts of carbonates (CC) and is one of the fractions that most contributes to the composition and mass of atmospheric particles.

Due to the role that some of its constituents play in radioactive balance or their toxic effects on the environment and human health, the interest in this fraction has been growing of concern. The major problem associated with the characterization of the carbonaceous fraction lies in the fact that the methods and analysis techniques applied have several constraints that include an incorrect separation between the main groups that constitute the fraction, OC and EC, although the quantification of the total fraction of carbon has a good agreement among them.

This study aims to characterize the carbonaceous fraction of PM_{2.5} and PM₁₀ of an urban local with a high influence of road traffic using different methods (optical and thermal methods), and the evaluation of the differences introduced by each of them in the quantification of carbonaceous material present in the atmospheric aerosol. Regardless of the differences observed due to the analytical method, an analysis and interpretation of the set of data of fine and coarse distribution of OC/EC/TC was performed. A PM sampler were collected with a High Volume sampler associated to an impact plate with a 2.5 µm cut diameter. A total of 131 pair of samples, PM_{2.5-10} e PM_{2.5}, were collected in quartz filters, uniformly distributed through the year. The carbonaceous fraction is on average represents more than 31% and 30% of PM_{2.5} and PM₁₀ respectively. Regarding the distribution of the constituents OC and EC, the second one is not significantly represented in the coarse fraction (PM_{2.5-10}), while in the fine fraction may represent more than 50% of the total carbon of the aerosol. The analysis of OC/EC ratios was used to determine potential sources responsible for their concentrations at a specific site, as well as to estimate the carbonaceous aerosol secondary origin.

Índice

1.Introdução.....	12
1.1 Enquadramento.....	12
1.2.Objetivos	14
2. Aerossol.....	15
2.1. Aerossol Atmosférico	15
2.2. Aerossol Carbonoso.....	18
2.2.1. Carbono Orgânico	22
2.2.2. Carbono Elementar/ Negro	23
2.2.3. Metodologias de análise e quantificação do aerossol carbonoso	27
3. Parte experimental	34
3.1. Caracterização do local de amostragem.....	34
3.2.Amostragem de PM_{10} e $PM_{2.5}$	35
3.3. Aetalómetro (BC)	37
3.4. Método Termo- Ótico	40
4. Resultados e Discussão.....	47
4.1. Carbono Negro – Aetalómetro.....	48
4.1.1. Variação anual	48
4.1.2. Variação diária e sazonal	51
Padrão de variação diário	54
Variação dia de trabalho/fim-de-semana	58
4.2. Fração carbonosa – Fina ($PM_{2.5}$), Grosseira ($PM_{2.5-10}$) e PM_{10} (Fina + Grosseira)	59
4.2.1 Fração Grosseira	62
4.2.2 Fração Fina	63
4.2.2.1 TC, OC e EC.....	63
4.2.3. PM_{10}	68
4.3 Comparação entre o Método Termo – Ótico do DAO e EUSAAR	70
4.3.1. Correlação entre os três métodos utilizados: Aetalómetro, Método Termo-Ótico do DAO e EUSAAR	75
5. Conclusão	77
Bibliografia.....	80
Anexos.....	87
1. Incêndios registados no ano 2013 pelo Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas	87
2. Valores de PM_{10} obtidos pelo método gravimétrico e retirados da base de dados QualAr.	91
3. Valores de TC, OC, PC, EC e da razão EC/TC e OC/TC durante todo o período de amostragem	95
4. Valores de EC, OC e TC durante o período de amostragem e usando o protocolo de temperatura do EUSAAR	100
5. Correlação entre os métodos utilizados para a quantificação do aerossol carbonoso	102

Índice de Figuras

Figura 1 - Variação global da concentração de BC no ano de 1996 (Bond, 2004).....	26
Figura 2 - Localização das estações europeias envolvidas no projeto EUSAAR (Fonte: www.eusaar.net)	30
Figura 3 – Estação de Qualidade do ar do Porto;	35
Figura 4 - Amostrador de elevado caudal	35
Figura 5 - Pratos de impacção	36
Figura 6 - Aetalómetro - AE31	37
Figura 7 - Rolo de filtro	37
Figura 8 - Analisador termo-ótico do DAO.....	40
Figura 9 - Esquema representativo do sistema termo ótico desenvolvido no DAO (Cerqueira <i>et al.</i> , 2003) ..	41
Figura 10 - Programa de temperatura do DAO	44
Figura 11 – Programa de temperatura EUSAAR alterado.....	44
Figura 12 - Variação de PM ₁₀ e BC durante o período de amostragem.....	48
Figura 13 - Variação de BC e PM ₁₀ durante o ano 2013 em base horária	51
Figura 14- Variação da concentração média horária diária e desvio de BC durante os meses de Primavera .	52
Figura 15 - Variação da concentração média horária diária e desvio de BC durante os meses de Verão.....	52
Figura 16 - Variação da concentração média horária diária e desvio de BC durante os meses de Outono	53
Figura 17 - Variação da concentração média horária diária e desvio de BC durante os meses de Inverno	53
Figura 18 - Variação da concentração média horária de BC nas várias estações do ano.....	55
Figura 19 - Variação da concentração de BC por hora e por estação do ano	56
Figura 20 - Variação horária de BC ao fim-de-semana e durante dias úteis.....	58
Figura 21 - Variação de PM _{2.5} e PM _{2.5-10} durante todo o período de amostragem	60
Figura 22 - Correlação entre PM ₁₀ E PM _{2.5}	61
Figura 23 - Correlação entre PM ₁₀ retirado do QualAr e o PM ₁₀ gravimétrico proveniente dos filtros de Quartzo	61
Figura 24 - Variação de TC e PM _{2.5-10} durante o período de amostragem	62
Figura 25 - Variação de PM _{2.5} e TC durante o período de amostragem	64
Figura 26 - Variação de EC e OC durante o período de amostragem da fração fina.	64
Figura 27 - Razão OC/EC no período sem aquecimento doméstico e no período em que há aquecimento doméstico	65
Figura 28 - Variação de EC, OC primário e secundário durante todo o período de amostragem.	66
Figura 29 - Variação mensal da razão EC/TC durante o período de amostragem.....	67
Figura 30 - Variação de PM ₁₀ , TC e EC durante o período de amostragem	69
Figura 31 - Valores médios de cada fração do material carbonoso determinado através dos protocolos de temperatura do DAO e do EUSAAR.....	71
Figura 32 - Correlação de TC pelo método DAO e EUSAAR	72
Figura 33 - Correlação de EC pelo método DAO e EUSAAR	72
Figura 34 - Correlação OC pelo método EUSAAR e DAO	73
Figura 35 - Correlação entre OC/EC pelo método EUSAAR e DAO	73
Figura 36 - Correlação de BC/EC pelo aetalómetro e pelo método DAO	75

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Tabela de dados do aerossol carbonoso encontrados na literatura	21
Tabela 2 - Valores de BC em diferentes localidades	25
Tabela 3 - Protocolo EUSAAR-2 com as respetivas atmosferas e patamares de temperatura (Adaptado de Cavalli <i>et al</i> (2010))	31
Tabela 4 – Valores diários das condições meteorológicas durante o ano de 2013	47
Tabela 5 – Concentração média diária mensal e desvio padrão, Mínimo e Máximo de PM ₁₀ e de BC (aetalómetro) na estação de Qualidade do ar Francisco Sá Carneiro (janeiro de 2013 – janeiro de 2014).....	49
Tabela 6 – Contribuição média e desvio padrão das diferentes frações de carbono para TC e PM _{2.5}	66

Tabela 7 - Percentagem de cada fração do aerossol carbono nas PM ₁₀ e razão OC/EC	70
Tabela 8 - Resultados de PM10 obtidos pelo método gravimétrico	91

Lista de símbolos e abreviaturas

A_a	Área ardida (ha)
BC	Carbono Negro
CC	Carbonatos
CCDR	Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional
EC	Carbono Elementar
CH₄	Metano
CO	Monóxido de Carbono
CO₂	Dióxido de Carbono
CP	Carbono Pirolítico
COV	Composto Orgânico Volátil
DAO	Departamento de Ambiente e Ordenamento
DL	Decreto-Lei
EUSAAR	<i>European Supersites for Atmospheric Aerosol Research</i>
Hi Vol	Amostrador de elevado caudal
IMPROVE	<i>Interagency Monitoring of Protected Visual Environments</i>
NDIR	Espectrofotómetro de Infravermelhos Não Dispersivo
NIOSH	<i>National Institute of Occupational Safety and Health</i>
NO	Monóxido de Azoto
NO₂	Dióxido de Azoto
O₂	Oxigénio
O₃	Ozono
OC	Carbono Orgânico
OC_{primário}	Carbono Orgânico Primário
OC_{secundário}	Carbono Orgânico Secundário
PM	Material Particulado
PM₁₀	Material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior aos 10 µm
PM_{2.5-10}	Material particulado com diâmetro entre os 2.5 e os 10 µm
PM_{2.5}	Material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior aos 2.5 µm
TC	Carbono Total
TOC	Carbono Orgânico Total
VL	Valor Limite

1.Introdução

1.1 Enquadramento

Com a Revolução Industrial e o crescimento da população mundial aumentaram também e de forma exponencial os problemas relacionados com o Ambiente, nomeadamente ao nível da poluição atmosférica. Foi durante o século XX que se começou a atentar sobre os fenómenos ligados à qualidade do ar atmosférico e que se despoletou à escala global o interesse pela problemática da poluição atmosférica. Surge então a necessidade de se tomarem medidas prementes e eficazes no controlo dos danos já causados pelo Homem assim como inverter a escalada da poluição atmosférica. Sendo assim, na conferência de Estocolmo (1972) são tomadas as primeiras medidas para minimizar os danos causados pela poluição atmosférica através da criação do Programa das Nações Unidas para o Ambiente (PNUA), o qual ao longo dos anos tem vindo a sofrer alterações de modo a integrar o crescendo conhecimento sobre a problemática.

As consequências da poluição atmosférica são extensas, podendo causar danos na saúde humana e no ambiente atmosférico a nível global. A formação de aerossol atmosférico e de todo o material particulado são consequências deste fenómeno e que neste momento representam uma das maiores preocupações das entidades competentes devido não só aos efeitos que provoca na saúde humana e no clima mas também devido à extensão de danos que causa e que ainda não são conhecidos.

O aerossol atmosférico pode ser considerado como uma suspensão de partículas num meio gasoso e que permanece na atmosfera durante um período de tempo significativo (Seinfeld *et al.*, 1998). O aerossol carbonoso representa uma fracção significativa do aerossol atmosférico e pode produzir efeitos na saúde, ecossistemas, clima (nomeadamente no balanço da radiação) e visibilidade (Shindell *et al.*, 2012) e é formado por três grandes grupos, o carbono elementar/ negro (EC /BC), o carbono orgânico (OC) e os carbonatos (Novakov *et al.*, 1997). O OC é constituído por vários compostos orgânicos que podem ser emitidos diretamente para a atmosfera (OC primário), quer de origem natural quer

antropogénica, ou formados a partir de diversas reações químicas que ocorrem na atmosfera (OC_{secundário}) nos ciclos fotoquímicos.

A quantificação do EC e do OC no aerossol é normalmente feita recorrendo à combinação de métodos térmicos e óticos devido às características específicas que cada uma destas frações do aerossol carbonoso apresenta, apesar do BC (EC) também poder ser quantificado por métodos óticos (aetalómetro).

Nos últimos anos têm sido desenvolvidos inúmeros métodos Termo-Óticos com o objetivo de se conseguir realizar uma quantificação o mais precisa possível de EC e OC, tentando reduzir as interferências que lhe são apontadas, para se estabelecer um método que possa ser usado como referência.

Em 2008 a Diretiva 2008/50/EC introduziu a obrigatoriedade da monitorização para o EC/OC em áreas de fundo rurais (2010), não existindo ainda um método de referência para a sua medição – apenas o Guia técnico (Comité Técnico CENTC 264 “*Air Quality*”) e que se encontra em fase de inquérito para Norma Europeia (FprCEN/TR 16243). Nos EUA têm sido aplicados os métodos térmicos NIOSH e IMPROVE na quantificação destes constituintes no aerossol atmosférico.

A monitorização do EC/OC é importante não só em ambiente rural bem como urbano, industrial, entre outros. A divisão em EC/OC é uma classificação baseada nos métodos operativos da sua quantificação, não existindo até à data um método capaz de os quantificar eficazmente.

Nesta dissertação foi feito uma caracterização dos níveis de OC e EC num local da cidade do Porto altamente influenciado pelo tráfego assim como complementarmente fez-se uma intercomparação com dois métodos termo-óticos, um desenvolvido pelo Departamento de Ambiente e Ordenamento (Método DAO) e que tem sofrido vários ajustes ao longo de mais de 2 décadas desde a sua implementação e o método resultante de um grupo de trabalho denominado pelo AEA (EUSAAR) e que é conhecido pela designação de EUSAAR II. Para além dos métodos referidos anteriormente, procedeu-se também à quantificação de BC por um método ótico (Aetalómetro) e que permitiu estudar e avaliar a influência de vários parâmetros nas concentrações de EC no local em estudo.

A presente dissertação está dividida em cinco capítulos principais, sendo os dois primeiros referentes ao enquadramento e objetivos deste trabalho, a uma descrição teórica dos conceitos que se irão desenvolver posteriormente enquanto nos capítulos seguintes é feita a descrição dos métodos utilizados para se quantificar os principais grupos do aerossol carbonoso e do local onde foi realizada a amostragem (Cap. III), a apresentação e discussão dos resultados (Cap. IV) e por fim o capítulo V com as conclusões.

1.2.Objetivos

Os objetivos desta dissertação de mestrado passam por fazer uma caracterização do aerossol carbonoso atmosférico da cidade do Porto colhido durante a campanha de monitorização contemplada no projeto internacional Life-Airuse, bem como a realização de uma análise à sua variação durante um período temporal de um ano, relacionando-o com as principais fontes que contribuem para o seu crescimento. Outro importante objetivo desta dissertação passa por fazer uma intercomparação entre dois métodos de análise (Método Ótico e Método Termo-Ótico), ambos utilizados na quantificação do EC, comparando também o método Termo-Ótico na quantificação de OC e EC com o protocolo desenvolvido para aplicação a nível europeu na Rede EMEP (Método Termo-Ótico DAO e Método EUSAAR-2).

2. Aerossol

2.1. Aerossol Atmosférico

O aerossol representa um conjunto de partículas sólidas ou líquidas que são relativamente estáveis e que se encontram em suspensão na atmosfera. O aerossol atmosférico inclui uma grande variedade de químicos que possuem diferentes fontes que os produzem. Na atualidade, o estudo do aerossol e das suas características é importante devido aos efeitos que lhe são reconhecidos sobre a saúde humana e ecossistemas bem como pelo seu papel nas alterações climáticas. Porém, é bastante complexo efetuar a sua caracterização devido aos diferentes elementos químicos que o compõem bem como a grande variação de tamanho e forma que as partículas do aerossol apresentam (podem apresentar dimensões da ordem dos nanómetros até aos micrómetros) (Van Dingenen, *et al.*, 2004).

Tal como acontece com os poluentes gasosos, o aerossol atmosférico pode ser classificado como sendo primário ou secundário, dependendo esta classificação da sua origem e dos seus processos de formação. O aerossol primário é o que tem origem nas emissões diretas quer de fontes naturais quer de antrópicas, podendo ser gerado a partir de fogos florestais, erupções vulcânicas, combustão de materiais biológicos, *spray* marinho, detritos animais, por ação do vento sobre a superfície (material eólico) e vegetais e de certas atividades industriais, agrícolas e as atividades ligadas à construção e demolição de estruturas. Entre as principais fontes antropogénicas destacam-se o tráfego automóvel, marítimo e aéreo, as atividades industriais, a queima de biomassa e de combustíveis fósseis, os incêndios florestais, a confeção de alimentos e o consumo de tabaco entre outros, estes últimos particularmente em ambientes fechados. Nas fontes naturais podem-se salientar as erupções vulcânicas, os pós eólicos minerais, o *spray* marinho e as emissões biogénicas (Calvo *et al.*, 2013).

O tráfego automóvel é uma das principais fontes de matéria particulada em zonas urbanas e mesmo na atmosfera global. Os veículos movidos a *diesel* merecem especial atenção neste tipo de fonte, pois libertam entre a 10 a 100 vezes mais matéria particulada que os veículos movidos a gasolina (Kittelson *et al.*, 1998). Outro tipo de veículos que merecem destaque são os que têm como combustível o biodiesel pois apresentam uma diminuição de emissão

de poluentes gasosos mas que é acompanhada pela diminuição do tamanho do diâmetro das partículas emitidas e que podem causar efeitos ainda mais adversos na saúde humana (Chien *et al.*, 2009).

A queima de biomassa pode ser considerada uma fonte de origem natural bem como de origem antropogénica, estando incluídos a queima de pastagens, a queima para fins agrícolas e a queima de madeira. Esta fonte emite maioritariamente os elementos carbonáceos do aerossol tendo como principal destaque o carbono orgânico. A queima doméstica de biomassa é também uma fonte a ter em consideração e apresenta emissões semelhantes à fonte anteriormente referida. Porém, quanto mais sofisticado for o aparelho de queima, menor será a concentração de aerossóis emitidos apesar de existir um aumento da emissão de carbono elementar (Calvo *et al.*, 2013).

Os aerossóis formados a partir de erupções vulcânicas permanecem na atmosfera durante um longo período de tempo e originam um filtro energético; estes aerossóis podem ainda atuar como núcleos de condensação de partículas de gelo na troposfera mais elevada, causando assim alterações ao nível do balanço radiativo terrestre. Os aerossóis constituídos a partir de sais marinhos são consequência da explosão de bolhas de ar na coluna de água e da ação do vento na crista das ondas. Os transportes (rodoviário, marinho e outros), a incineração de resíduos, a metalurgia, entre outras, são também responsáveis pela formação de partículas de origem antropogénica que apresentam efeitos na atmosfera bastante nefastos; para se combater esses efeitos têm surgido leis a nível internacional e nacional que regulamentam a emissão deste tipo de partículas (Alves *et al.*, 2001).

Por outro lado, o aerossol secundário é formado a partir da conversão de gás para partícula que ocorre na atmosfera, a partir principalmente das emissões de COVs, NO_x, SO₂ e NH₃ (a formação ocorre através de condensação e nucleação de gases precursores), sendo as principais fontes também comuns às assinaladas para a emissão de partículas primárias. Na atmosfera ocorrem diversas reações químicas que provocam alterações na composição, na estrutura e no tamanho das partículas do aerossol (Calvo *et al.*, 2013).

Após os aerossóis serem libertados e sofrerem alterações, são removidos da atmosfera através de deposição seca ou húmida envolvendo diversos fenómenos químicos e físicos (Calvo *et al.*, 2013).

As emissões antropogénicas, em especial a queima de biomassa e os combustíveis fósseis, são os principais responsáveis pela presença de matéria particulada em ambientes urbanos

bem como na atmosfera global (Pöschl *et al.*, 2005). Devido à importância desta fonte e de outras nos aerossóis atmosféricos, recentemente têm sido elaborados vários estudos que procuram relacionar as variações de concentrações em determinado período temporal com os impactos que esta e outras fontes causam na concentração bem como nas transformações fotoquímicas que possam ocorrer (Lough *et al.*, 2006). Através destes trabalhos foi possível relacionar a tendência existente nos dias de semana e que se encontra fortemente relacionada com as atividades antropogênicas (Bae *et al.*, 2004; Motallebi *et al.*, 2003). Para além disso, estas relações temporais em determinados compostos orgânicos permitem verificar impactos ao nível local e regional que provocam variações na concentração dos aerossóis atmosféricos (Lough *et al.*, 2006).

A composição, a distribuição por tamanho e a concentração do aerossol atmosférico variam no tempo e no espaço (Pöschl *et al.*, 2005), e por isso mesmo as partículas do aerossol podem apresentar tamanhos entre os poucos nanómetros até às centenas de micrómetros. O tamanho das partículas é um parâmetro muito importante na caracterização do comportamento da matéria particulada uma vez que as características das partículas bem como os processos que regem os seus impactos estão profundamente dependentes do tamanho do aerossol (Calvo *et al.*, 2013).

O aerossol atmosférico, quanto à distribuição por tamanhos, pode ser classificado segundo o diâmetro aerodinâmico das partículas, existindo assim a fração fina, que corresponde ao material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 2.5 µm (PM_{2.5}), e a fração grosseira que engloba as partículas com diâmetro aerodinâmico entre 2.5 µm e 10 µm (PM_{2.5-10}). As PM_{2.5} para além de serem compostas por carbono orgânico e carbono elementar também apresentam na sua constituição amónia, nitratos, sulfatos e em menor percentagem uma série de elementos vestigiais onde se incluem os metais pesados. As PM₁₀, constituídas pela fração fina e grosseira têm como principais fontes o sal marinho, poeiras de solo e fragmentos biológicos além das fontes referidas anteriormente para as PM_{2.5} (Lane *et al.*, 2007).

A PM_{2.5} é a componente do aerossol que mais preocupação suscita, uma vez que é a que pode entrar no sistema respiratório humano com maior eficiência de penetração e por isso mesmo é a fração que mais danos pode causar ao ser humano (Sandradewi *et al.*, 2008)

Apesar de ainda não se ter conhecimento da totalidade da extensão dos danos que este material causa no clima e na saúde, estudos já efetuados (Dockery, *et al.*, 1993; Laden *et*

al., 2006) relacionaram as concentrações de $PM_{2.5}$ com a mortalidade causada por problemas respiratórios bem como a longa exposição a material particulado proveniente de combustão aumenta o risco de morte por cancro pulmonar e por problemas cardiorrespiratórios (Pope *et al.*, 2002).

Os efeitos do aerossol no clima terrestre podem ser classificados consoante o efeito (direto ou indireto) que as forças radiativas apresentam no clima. (Pöschl *et al.*, 2005)

A formação ou depleção de gases traçadores reativos como o ozono pode influenciar a formação de nuvens e de precipitação afetando o balanço energético da Terra (Pöschl *et al.*, 2003). Para além destes efeitos, os principais compostos do aerossol carbonoso podem também atuar como catalisadores de inúmeras reações atmosféricas (Kuhlbusch *et al.*, 1998).

Devido aos vários domínios já acima mencionados em que a matéria particulada intervém, é necessário controlar e monitorizar as concentrações do aerossol, e estabelecer limites de emissão para proteger a saúde humana e o ambiente atmosférico. Assim, vários países estabeleceram limites de emissão, sendo que, na Europa, a Diretiva Europeia 2008/50/CE (transposta para DL n°102/2010 de 23 de Setembro) incluiu pela primeira vez como parâmetro de controlo as $PM_{2.5}$. Ficou estabelecido que até ao ano 2020 as concentrações de $PM_{2.5}$ não podem ultrapassar os $20 \mu g.m^{-3}$.

2.2. Aerossol Carbonoso

O estudo mais aprofundado do aerossol carbonoso intensificou-se nos anos 90, tendo-se verificado que este grupo de compostos representa a fração maioritária do carbono total presente no aerossol atmosférico bem como uma fração significativa do material particulado total (10 a 30 %) (Clarke *et al.*, 1984; Shah *et al.*, 1986).

O aerossol carbonoso que inclui uma grande diversidade de compostos é constituído por carbono elementar (EC), carbono orgânico (OC) e carbonatos (CC) (Cheng *et al.*, 2011); o conjunto dos dois primeiros representa normalmente o carbono total (TC) visto o carbono particulado presente na forma de carbonatos ocorrer normalmente em concentrações vestigiais, difíceis de quantificar (Pöschl *et al.*, 2003). A matéria carbonosa total representa uma fração bastante significativa na massa de partículas em suspensão, representando entre

10-43% nas PM_{10} e 21-78% nas $PM_{2.5}$ (Pio *et al.*, 2011) e por ser constituído por partículas tão pequenas pode percorrer grandes distâncias, o que representa um grande inconveniente quando se pretende efetuar a sua caracterização (Lavanchy *et al.*, 1999).

O aerossol carbonoso, em condições específicas, pode atuar como núcleo de condensação, alterando as propriedades óticas, a distribuição de tamanhos e o potencial de precipitação das nuvens. A capacidade que este grupo particulado tem em permanecer na atmosfera por longos períodos de tempo permite o seu transporte para regiões onde a concentração de núcleos de condensação é baixa (Hansen *et al.*, 2005).

Para além dos grupos acima mencionados, e que serão descritos posteriormente, mais recentemente foi encontrado no aerossol atmosférico o chamado *Brown Carbon*, formado maioritariamente por matéria orgânica e refratária (Andreae *et al.*, 2006). Este grupo apresenta fraca absorção à luz visível mas uma grande absorção a baixos comprimentos de onda. Tal como outros grupos, as suas principais fontes são a queima de biomassa e as reações químicas que ocorrem na atmosfera. O *Brown Carbon* é um composto estável do ponto de vista térmico, sendo apenas libertado a elevadas temperaturas podendo ser quantificado como OC e ou EC originando por isso limitações na caracterização do aerossol carbonoso (Reisinger *et al.*, 2008).

Os carbonatos são, por sua vez constituídos por matéria inorgânica, sendo originados maioritariamente pela erosão de rochas carbonatadas apesar de também contribuírem para a sua formação as poeiras do deserto, a abrasão de ruas e os locais de construção (Jankowski *et al.*, 2008). As concentrações deste grupo de compostos são muito baixas quando comparadas com as dos outros dois grupos (EC e OC) e por isso apenas em regiões de formações calcárias ou de indústrias muito específicas atingem concentrações significativas na atmosfera que podem sobrepor-se às de carbono elementar (de la Campa, *et al.*, 2009). Devido ao carácter ácido de muitos aerossóis a presença de carbonatos é vestigial no aerossol atmosférico.

Apesar das concentrações de carbonatos serem baixas, por vezes podem interferir na quantificação de OC e EC através de métodos termo-óticos (Curry *et al.*, 2002; Hitzenberger *et al.*, 2006). Segundo o estudo realizado por Chow (2012) na quantificação de EC e OC os carbonatos, a temperaturas elevadas, podem transformar-se em CO_2 , interferindo assim na quantificação destes componentes do aerossol carbonoso.

Apesar de estar amplamente distribuído na atmosfera, a caracterização do aerossol carbonoso na troposfera ainda se encontra muito pouco desenvolvida, pois é bastante complexo definir exatamente o que pertence a este aerossol e consequentemente o tipo de medições que devem ser realizadas (Lavanchy *et al.*, 1999).

Esta classificação do aerossol carbonoso tem por base os métodos de análise e as condições operativas usadas na sua quantificação.

Na Tabela 1 estão representados os valores médios de material carbonoso determinado em vários estudos, sendo possível observar que os valores da concentração dos componentes do aerossol carbonoso variam consoante o período de amostragem (em termos temporais e mesmo em termos de sazonalidade) e o local onde foi feita a amostragem. É possível verificar através da Tabela 1 que mesmo em ambientes mais remotos se encontram concentrações dos grupos do aerossol carbonoso o que indica que eles podem ser transportados por longas distâncias mas também serem provenientes da queima de biomassa, do aquecimento doméstico e das emissões biogénicas. A estas fontes acresce ainda a formação de material orgânico secundário, que em muitos casos representa um contributo superior ao das emissões primárias, como diversos estudos o demonstram (Castro *et al.*, 1999; Lonati *et al.*, 2007)

Tabela 1 - Tabela de dados do aerossol carbonoso encontrados na literatura

<i>Local</i>	<i>Período de amostragem</i>	<i>Tipo de ambiente</i>	<i>TC</i> [$\mu\text{g.m}^{-3}$]	<i>OC</i> [$\mu\text{g.m}^{-3}$]	<i>BC/EC</i> [$\mu\text{g.m}^{-3}$]	<i>Método utilizado</i>	<i>Autores</i>
Amsterdão (Países Baixos)	Inverno	N.D.	6.7	1.7	8.4	Termo ótico	(Viana <i>et al.</i> , 2007)
Barcelona (Espanha)	Inverno	N.D.	6.9	2.6	9.5	Termo ótico	(Viana <i>et al.</i> , 2007)
Gent (Bélgica)	Inverno	N.D.	5.4	1.2	6.6	Termo ótico	(Viana <i>et al.</i> , 2007)
Amsterdão (Países Baixos)	Verão	N.D.	17.8	3.9	1.9	Termo ótico	(Viana <i>et al.</i> , 2007)
Barcelona (Espanha)	Verão	N.D.	17.7	3.6	1.5	Termo ótico	(Viana <i>et al.</i> , 2007)
Gent (Bélgica)	Verão	N.D.	15.7	2.7	0.8	Termo ótico	(Viana <i>et al.</i> , 2007)
Milão (Itália)	Verão	Kerbside	-	48	71	Termo ótico	(Lonati <i>et al.</i> , 2005)
Budapeste (Hungria)	Primavera	Urbano	-	8.6	2.9	Termo ótico	(Salma, <i>et al.</i> , 2004)
Po Valley (Itália)	Inverno	Rural	-	7.2	0.9	Térmico	(Decesari <i>et al.</i> , 2001)
Po Valley (Itália)	Verão	Rural	-	2.9	0.3	Térmico	(Decesari <i>et al.</i> , 2001)
N. Birmingham (EUA)	Anual	Urbano	-	1.2	0.58	Termo ótico	(Cheng <i>et al.</i> , 2011)
Sapporo (Japão)	Maio- Julho	N.D.	-	7.4	1.0	Termo ótico	(Aggarwal <i>et al.</i> , 2009)
Praga (República Checa)	Anual	Urbano		5.56	1.71	Termo ótico	(Vodička <i>et al.</i> , 2013)
Shangdianzi (China)	Anual	N.D.	14.7	10.8	3.9	Termo ótico	(Zhao <i>et al.</i> , 2013)
Tianjin (China)	Anual	N.D.	25.7	18.8	6.9	Termo ótico	(Zhao <i>et al.</i> , 2013)
Shijiazhuang (China)	Anual	N.D.	36.0	26.4	9.7	Termo ótico	(Zhao <i>et al.</i> , 2013)
Chengde (China)	Anual	N.D.	26.3	19.0	7.3	Termo ótico	(Zhao <i>et al.</i> , 2013)
Xi'an (China)	Inverno	N.D.	74.2	61.9	12.3	Termo ótico	(Cao <i>et al.</i> , 2005)
Beijing (China)	Outono	N.D.	39.0	28.8	10.2	Termo ótico	(He <i>et al.</i> , 2001)
Beijing (China)	Inverno	N.D.	42.6	31.5	11.1	Termo ótico	(He <i>et al.</i> , 2001)
Braga (Portugal)	N.D.	Urbano	-	24.4	26.9	Termo ótico	(Alves <i>et al.</i> , 2015)
Lisboa (Portugal)	Outono	Urbano	-	99	86	Termo ótico	(Pio <i>et al.</i> , 2013)

2.2.1. Carbono Orgânico

O carbono orgânico (OC) é um dos poluentes presentes no aerossol carbonoso e a sua formação pode ser primária ou secundária. O OC primário é formado durante a combustão e é emitido através de partículas submicrônicas mas também através de processos mecânicos associados à emissão de esporos e pólen de plantas, detritos animais e vegetais e do solo orgânico. O OC secundário é formado através da conversão de gás para partículas de compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera, bem como através da condensação de compostos orgânicos voláteis de baixa pressão de vapor quando as concentrações excedem os limites de saturação. A separação de OC primário e secundário é difícil de realizar uma vez que este grupo contém uma enorme variedade de compostos orgânicos, nomeadamente compostos aromáticos, ácidos e compostos alifáticos, entre outros (Alves *et al.*, 1999; Me *et al.*, 1999). Ainda não existe nenhum método direto de quantificação dos compostos de OC, existindo apenas metodologias indiretas que permitem avaliar a presença de OC secundário no aerossol atmosférico (Castro *et al.*, 1999; Chu *et al.*, 2005). As metodologias mais utilizadas por vários autores são: a do método de EC traçador usada em diversos estudos (Gray *et al.*, 1986; Turpin *et al.*, 1991, 1995), a do modelo do recetor (Schauer *et al.*, 1996; Zheng *et al.*, 2002) e a do modelo de transporte químico (Hildemann *et al.*, 1993; Pandis *et al.*, 1992; Yu *et al.*, 2004). De todos os modelos mencionados o que apresenta mais consenso é o método do EC traçador, uma vez que é um método simples e resiliente nas medições atmosféricas (Chu, 2005); este método será descrito mais pormenorizadamente no capítulo seguinte desta dissertação.

Nos últimos anos tem sido dada especial atenção ao carbono orgânico secundário uma vez que grande parte dos seus compostos se mantém desconhecida e esta fração é bastante representativa na matéria particulada (Lonati *et al.*, 2007; Wagener *et al.*, 2014).

O carbono orgânico usualmente representa cerca de 10-70% da matéria particulada com diâmetro aerodinâmico inferior a 2.5 µm (PM_{2.5}) (Cheng *et al.*, 2011). A sua quantificação é muito difícil de caracterizar uma vez que alguns dos seus constituintes se podem transformar em outros compostos carbonosos, sendo alguns destes semi-voláteis, o que poderá provocar a sua evaporação durante o processo de recolha da amostra (Ten Brink, *et al.*, 2004).

A amostragem de OC pode sofrer de estimativas demasiado baixas ou demasiado elevadas da concentração do componente pois os filtros de quartzo que são usualmente utilizados para este tipo de análise podem adsorver vapores de compostos orgânicos ou perderem compostos carbonosos semi-voláteis (Viana *et al.*, 2007).

Em estudos efetuados anteriormente, verificou-se que o OC pode suscitar problemas de saúde, uma vez que na sua composição podem existir compostos que possuem propriedades cancerígenas, (estes compostos podem fazer parte da matéria orgânica particulada através da condensação ou adsorção na superfície do aerossol) (Castro *et al.*, 1999), nomeadamente compostos do grupo dos PAH.

O OC, juntamente com os sulfatos e nitratos, é um dos principais responsáveis pelas características hidrofílicas do aerossol carbonoso, as quais podem contribuir significativamente para o aumento dos núcleos de condensação das nuvens (Kuhlbusch *et al.*, 1998).

2.2.2. Carbono Elementar/ Negro

O carbono negro ou “*black carbon*” (BC) é o elemento do aerossol carbonoso que absorve mais radiação solar (Novakov *et al.*, 1997), apresentando por isso cor negra e uma estrutura gráfica. Estima-se que o BC possa representar cerca de 20% do aerossol atmosférico em ambientes urbanos (Hitzenberger *et al.*, 1999). É considerado um poluente primário, pois é formado a partir da combustão incompleta de biomassa e de combustíveis fósseis, não havendo por isso fontes de origem biológica ou meteorológica (Castro *et al.*, 1999) e também por não serem conhecidos mecanismos secundários que atuem na sua produção a partir de precursores existentes no ambiente atmosférico. Crê-se que as emissões vulcânicas têm na sua composição pequenas concentrações de BC e os depósitos de carvão mais fossilizados encontram-se cobertos por camadas de outros materiais.

As partículas de BC são usualmente de pequenas dimensões e por isso são facilmente inaladas para os pulmões ou outras vias respiratórias. Como o BC tem elevada porosidade e capacidade para adsorver outros compostos na fase gasosa pode servir de meio condutor para que outros compostos se alojem nas vias respiratórias, podendo agravar os problemas respiratórios (Hansen *et al.*, 2005). Pelos efeitos que o BC pode causar na saúde humana e no clima, esta forma de carbono é sempre um dos parâmetros a ter em conta em estudos

sobre os efeitos humanos no balanço radiativo global (Hitzenberger *et al.*, 2001). Recentemente, a *World Health Organization* (WHO) classificou o BC como um composto a incluir na categoria I dos carcinomas humanos assim como lhe foi imputado a responsabilidade pelo aumento da formação de trombos e pela disfunção vascular aguda (Ning *et al.*, 2013).

Para além das características já mencionadas, este elemento é considerado um bom traçador para emissões provenientes da combustão, uma vez que é relativamente inerte a transformações que possam ocorrer na atmosfera (Hansen *et al.*, 1984). Apesar de ser inerte, a superfície do BC pode ser usada como catalisador para promover a ocorrência de reações na atmosfera, especialmente se se encontrar na presença de água (Hansen *et al.*, 2005).

O BC pode ser removido da atmosfera através de deposição seca ou húmida, dependendo a remoção do tamanho das partículas e de estarem ou não envolvidos em processos de condensação e precipitação. O BC resultante de combustão apresenta diferentes tamanhos bem como diferentes características químicas e físicas (Hansen *et al.*, 2005).

O método mais utilizado para determinar a concentração de BC é o método ótico, uma vez que é simples e rápido, ao contrário de métodos químicos que são mais complexos e morosos (Hansen *et al.*, 1984).

As concentrações de BC atmosférico podem variar de aproximadamente 5 ng.m^{-3} até valores superiores a 1000 ng.m^{-3} , sendo as concentrações mais baixas deste composto detetadas em zonas remotas, como a região do Ártico e da Antártida. As concentrações mais elevadas deste composto foram encontradas em zonas de elevada densidade populacional (Kuhlbusch *et al.*, 1998), estimando-se que anualmente sejam emitidas cerca de 8 Tg de BC para a atmosfera, sendo 40% derivadas da queima de biomassa e a mesma percentagem atribuída aos combustíveis fósseis; os restantes 20 % são atribuídos aos biocombustíveis (Bond *et al.*, 2004; Ramanathan *et al.*, 2008).

O BC é um dos grupos de compostos utilizados pela Organização Mundial de Meteorologia na estratégia de mitigação relativamente aos impactos causados pelas emissões antropogénicas no clima, uma vez que comparativamente a outros gases responsáveis pelo efeito de estufa (CO_2 e CH_4) o BC apresenta tempos de vida mais curtos (Petzold *et al.*, 2013)

Na Tabela 2 encontram-se os resultados de vários estudos realizados em diferentes países em que é possível verificar que as cidades com maior densidade populacional são aquelas que apresentam níveis de concentração de BC mais elevados. Até à primeira metade do século XX os países que mais contribuíram para as emissões de BC foram os EUA e os países da Europa Ocidental. Porém, com o desenvolvimento dos países do este da Ásia, estes passaram a ser as principais fontes deste componente (Ramanathan *et al.*, 2008), Na Tabela 2 e da Figura 1 encontra-se a variação das concentrações de BC por diversos países.

Tabela 2 - Valores de BC em diferentes localidades

<i>Local</i>	<i>Tipo de ambiente</i>	<i>Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$)</i>	<i>População (hab)</i>	<i>Referência</i>
Ártico remoto	-	0.1		(Heintzenberg <i>et al.</i> , 1988)
Paris (França)	Urbano	4.6	2.21 Milhões	(Brémond <i>et al.</i> , 1989)
Nagpur (Índia)	Semi-Urbano	3.09	2.05 Milhões	(Kompalli <i>et al.</i> , 2014)
Ahmedaba (Índia)	Urbano	11.6	3.52 Milhões	(Ramachandran <i>et al.</i> , 2010)
Xanghai (China)	Urbano	3.8	14.35 Milhões	(Feng <i>et al.</i> , 2014)
Hong Kong (China)	Urbano	2.4	7.188 Milhões	(Cheng <i>et al.</i> , 2006)
Fresno (EUA)	Urbano	1.28	494.000 Mil	(Watson <i>et al.</i> , 2002)
Toulon (France)	Urbano costeira	0.64	166.000 Mil	(Saha <i>et al.</i> , 2009)

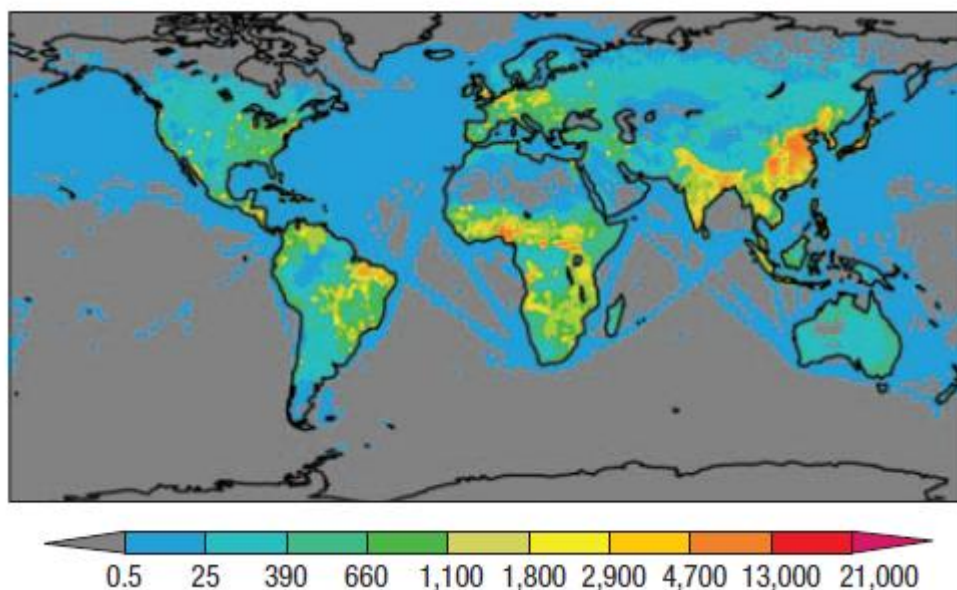


Figura 1 - Variação global da concentração de BC no ano de 1996 (Bond, 2004)

O estudo do papel do EC (BC) no clima e na saúde humana é importante, uma vez que é o composto que absorve maior quantidade de radiação e é enriquecido com partículas provenientes da queima de combustível dos motores a *diesel* (Jacobson *et al.*, 2001).

De acordo com Jacobson (2001) o EC, juntamente com o *spray* marinho, apresenta efeitos ainda mais nocivos no balanço global de radiação direta.

Atualmente, ainda não existe nenhum método de referência para determinar a concentração de EC/BC no ambiente atmosférico. Assim, são utilizados diversos métodos para determinar a sua concentração. Para uma melhor distinção entre BC e EC, alguns autores (Hoffer *et al.*, 2001; Reisinger *et al.*, 2008, entre outros) consideram que EC é todo o carbono que é quantificado a partir de métodos térmicos ou métodos termo óticos, enquanto o BC é todo o carbono que é determinado a partir de métodos óticos.

Apesar de já existirem inúmeros estudos realizados relativamente às alterações climáticas, ainda não existe uma terminologia clara em relação à quantificação das várias frações do aerossol carbonoso. Assim, todas as definições utilizadas em estudos científicos são referentes a uma determinada característica da fração carbonosa em estudo ou do método de quantificação da mesma. Como consequência desta indefinição de terminologia, verifica-se que em inúmeras publicações referem-se à mesma fração (característica) mas com diferentes termos ou dá-se ainda o caso de acontecer a situação inversa, ou seja,

referem-se às mesmas características com termos diferentes (Bond *et al.*, 2013; Petzold *et al.*, 2013; Pöschl, 2003).

Tanto o EC como o BC definem (em teoria) a mesma fração do aerossol carbono e são comparáveis. Porém, estes dois compostos apresentam na maioria dos casos pequenas diferenças em termos de comportamento térmico, ótico e químico. Estas diferenças dependem das fontes e da idade atmosférica do aerossol carbonoso (Lavanchy *et al.*, 1999). Apesar de ser possível fazer esta distinção em teoria, na prática é muito difícil distinguir estes dois grupos de compostos uma vez que na atmosfera aparecem misturados com outros compostos que apresentam características distintas (Petzold *et al.*, 2013). A sua contribuição por técnicas distintas pode conduzir a resultados diversos mas normalmente apresentam uma correlação entre si.

2.2.3. Metodologias de análise e quantificação do aerossol carbonoso

Apesar das inúmeras metodologias existentes para a quantificação do aerossol carbono ainda não foi definido nenhum método de referência para a sua determinação (Massabò *et al.*, 2013).

De todos os compostos maioritários de PM_{2.5} e PM₁₀, o OC e o EC são os que apresentam maiores incertezas na sua amostragem e na sua análise (Castro *et al.*, 1997). Existem diferentes métodos para efetuar a caracterização do aerossol, sendo os principais os métodos térmicos, óticos, químicos e os termo-óticos (podendo estes estar englobados nos métodos térmicos). Todos estes procedimentos apresentam entre si diferenças nas condições operatórias utilizadas (patamares de temperaturas, na atmosfera de análise, entre outras).

Os métodos óticos baseiam-se na relação existente entre a atenuação da luz e o coeficiente de absorção de uma amostra, que pode ser diretamente relacionado com a concentração de carbono (Castro *et al.*, 1997). Dos compostos em análise neste trabalho, o BC é o único composto do aerossol carbonoso que pode ser quantificado apenas por métodos óticos.

Os métodos óticos são geralmente métodos rápidos e eficazes quando comparados com outras técnicas que se revelam bastante mais complexas. A principal vantagem deste método é a de permitir obter medições em tempo real que são bastante importantes no

controle de emissões, podendo por outro lado dar origem a más interpretações (Pöschl *et al.*, 2003).

As técnicas óticas mais utilizadas incluem a do aetalómetro, o método do prato de integração, o método do coeficiente de Haze, o método *British Smoke Shade* e o fotómetro de absorção de partículas de fuligem.

O funcionamento dos métodos térmicos, geralmente, consiste no aquecimento de uma amostra em contínuo, ou passo a passo, em atmosferas com diferente grau de oxidação, convertendo o carbono a CO₂ ou CH₄. Em seguida, é determinada a quantidade de carbono que foi volatilizada ou sofreu combustão e que estava presente na amostra. Nestes métodos exploram-se as diferentes temperaturas de volatilização e oxidação dos compostos de carbono para efetuar a sua separação com base em temperaturas de aquecimento pré-definidas, os tempos de reação a diferentes temperaturas, a atmosfera envolvente do filtro e a transmitância.

Nos métodos químicos determina-se o carbono elementar através da eliminação da fracção orgânica presente numa amostra, sendo o carbono elementar determinado posteriormente a partir da diferença entre o carbono total inicial e final. As técnicas químicas mais utilizadas são a de digestão química e a de extração por solventes. Estas técnicas têm sido cada vez menos utilizadas, uma vez que são limitadas porque não fazem uma quantificação correta dos elementos do aerossol. São processos caros, muito morosos e que necessitam de elevada quantidade de amostra para serem quantificáveis (Castro *et al.*, 1997).

O método que tem sido utilizado com maior frequência para se efetuar a caracterização da matéria particulada é o método termo-ótico desenvolvido por Huntzicker (1982) e que consiste na coleta de partículas de carbono num filtro de quartzo, que posteriormente são termicamente volatilizadas em diferentes patamares de temperatura. O carbono existente na amostra pode ser convertido a metano (CH₄) e posteriormente quantificado através de um detetor de chama iónica ou ainda ser convertido em dióxido de carbono (CO₂) e quantificado através de um espectrofotómetro de infravermelho não dispersivo. Uma vez mais, a separação e quantificação de OC e EC pode ser feita de dois modos distintos, através da medição da transmitância ou refletância do filtro. Os diferentes patamares de

temperatura e o teor de O₂ na atmosfera de análise são o que torna possível efetuar a quantificação separada de OC e EC; porém, durante o aquecimento da amostra em atmosfera anóxica ocorre sempre em maior ou menor extensão a conversão de algum carbono orgânico em carbono elementar (designado por carbono pirolítico). A extensão em que se forma PC é influenciada pela composição da própria amostra e das condições de aquecimento (patamares de temperatura e gás de arraste (He ou N₂)). É possível verificar que diversos estudos apresentam patamares de temperaturas distintos (que consequentemente apresentam resultados que não podem ser diretamente comparáveis).

O método desenvolvido por Huntzicker apresenta inúmeras variações, uma vez que existem estudos que fazem a quantificação dos diferentes componentes do material carbonoso sempre com o mesmo tipo de atmosfera (presença constante de oxigénio) enquanto outros apresentam a quantificação efetuada em atmosferas distintas (apenas uma contendo oxigénio).

Este método também apresenta limitações, nomeadamente na separação de EC e OC, uma vez que poderá existir uma quantificação incorreta de ambos os compostos do material carbonoso, consequência da dificuldade de quantificação do carbono orgânico presente, o qual sofre pirólise durante a oxidação térmica da amostra (Tohno *et al.*, 2002).

Foram desenvolvidos inúmeros protocolos para o método termo ótico cujas principais diferenças são os patamares de temperatura utilizados. Os protocolos mais utilizados na comunidade científica são os protocolos NIOSH (*National Institute of Occupational Safety and Health*) e IMPROVE (*Interagency Monitoring of Protected Visual Environments*). Usualmente o protocolo IMPROVE é utilizado em fundos rurais, enquanto o NIOSH é usado em fundos urbanos. As principais diferenças destes métodos são os patamares utilizados e o tempo de residência dos compostos entre cada patamar (no protocolo IMPROVE o tempo de residência é maior que o do protocolo NIOSH). Para além destas diferenças, no protocolo IMPROVE a correção do carbono pirolítico é feita através de refletância enquanto no NIOSH a correção é feita a partir da transmitância (Cavalli *et al.*, 2008).

Como já foi referido anteriormente, ainda não existe na Europa um método de referência para a determinação das principais frações do aerossol carbonoso tendo por isso surgido a necessidade da criação de grupo de trabalho para se debruçar, analisar e apresentar num método de análise de OC e EC em que as interferências fossem minimizadas para ser

usado na Rede Europeia e deste modo tornar possível a comparação de amostras de diferentes locais. Para tal, foi criado o EUSAAR (*European Supersites for Atmospheric Aerosol Research*, www.eusaar.net) que tem como principal objetivo implementar um método de quantificação do aerossol carbonoso de referência resultante dos vários estudos já realizados na quantificação dos principais grupos do aerossol carbonoso. Neste projeto estão englobadas 20 estações europeias de fundo (Figura 2) que foram selecionadas de acordo com critérios estabelecidos relativos à elevada qualidade dos instrumentos utilizados na medição das propriedades do aerossol assim como a sua capacidade de avaliação em termos de qualidade atmosférica de um determinado ambiente atmosférico (Cavalli *et al.*, 2010).



Figura 2 - Localização das estações europeias envolvidas no projeto EUSAAR (Fonte: www.eusaar.net)

Com este projeto foi elaborado um protocolo de análise, que posteriormente foi objeto de estudo por Cavalli *et al* (2010) e que desenvolveu um protocolo semelhante ao anteriormente referido mas apresentando alterações nos patamares de temperaturas, apesar de cumprir igualmente os requisitos exigidos a um método de referência (Tabela 3).

Tabela 3 - Protocolo EUSAAR-2 com as respectivas atmosferas e patamares de temperatura (Adaptado de Cavalli *et al* (2010))

Atmosfera	EUSAAR	
	Tempo (s)	Temperatura (°C)
He	120	200
He	150	300
He	180	450
He	180	650
He + O ₂	240	550
He+ O ₂	150	850

Nos últimos anos têm sido feitos inúmeros estudos e exercícios de intercomparação para se conhecer o comportamento dos diferentes métodos (foram também feitos estudos a comparar os mesmos métodos mas com características operatórias diferentes) e os resultados obtidos têm sido algo inconclusivos. As diversas metodologias variam consoante a natureza da amostra analisada, os diferentes patamares de temperatura e os respetivos tempos de residência dos compostos nos patamares, as correções efetuadas a partir da refletância ou da transmitância, o tipo de atmosferas utilizadas, a configuração da monitorização ótica e os respetivos comprimentos de onda, o caudal de gás que passa pela amostra, a localização do monitor de temperatura em relação à amostra e os padrões de calibração (Chow *et al.*, 2004).

Para além do progresso das técnicas acima mencionadas, têm sido igualmente desenvolvidos nos últimos anos modelos que são ferramentas muito úteis na modelação de processos de formação e de crescimento de aerossóis, bem como nos de transporte e das suas fontes (Calvo *et al.*, 2013).

Para se desenvolverem estratégias de mitigação e controlo do material particulado é fundamental estimar as quantidades de OC primário e OC secundário no aerossol atmosférico, uma vez que o controlo de emissões diretas apenas afeta os constituintes do OC primário (Castro *et al.*, 1999; Larson, *et al.*, 1989). A quantificação de OC primário e OC secundário é difícil de realizar, uma vez que não existe uma técnica direta de quantificação e por isso mesmo têm sido aplicadas diversas técnicas (Kaplan *et al.*, 1994; Pandis *et al.*,

1992; Turpin *et al.*, 1991) para se conseguir determinar qual é a mais simples e eficaz (Castro *et al.*, 1999).

Uma das técnicas mais usadas em aerossóis de meios urbanos é o denominado método do EC traçador. Este método pode ser utilizado quando estamos na presença de um ambiente em que sejam emitidas principalmente fontes de combustão OC primário. Este método parte do pressuposto que o EC é um bom traçador de OC primário pois o EC geralmente tem as mesmas fontes de combustão do OC (Chu, 2005). Com esta metodologia, estima-se o OC primário através da aplicação de uma regressão feita a partir de um conjunto de dados recolhidos durante um período temporal e espacial em que as concentrações de OC primário são dominantes. O OC secundário é determinado a partir das seguintes equações:

$$\left(\frac{OC}{EC}\right)_{\text{mínimo}} = r_{\text{mínimo}} \quad [1]$$

$$r_{\text{mínimo}} \times EC = OC_{\text{primário}} \quad [2]$$

$$(OC_{\text{medido}} - OC_{\text{primário}}) = OC_{\text{secundário}} \quad [3]$$

O $r_{\text{mínimo}}$ representa o declive da regressão linear dos dados com valores menores presentes no conjunto de dados amostrados. Este método apresenta limitações, uma vez que a determinação do $r_{\text{mínimo}}$ está condicionada e é influenciada por inúmeros fatores tais como as condições meteorológicas, as flutuações diárias e sazonais das emissões assim como as fontes locais e também por estarem associados inúmeros erros relativos à amostragem e medições (erros de amostragem, limitação dos instrumentos, diferenças entre os métodos de quantificação, entre outros.).

Alguns investigadores têm proposto usar conjuntos de amostras obtidas em condições em que os fatores de confusão sejam minimizados, como por exemplo amostras colhidas em dias com baixa intensidade de radiação e baixas concentrações de O₃, fatores estes propícios a maior atividade fotoquímica e conseqüentemente à maior produção de OC_{sec} (Querol *et al.*, 2013).

Geralmente, é mais simples fazer a distinção entre EC e OC em amostras de aerossol urbano do que em amostras de aerossol rural.

3. Parte experimental

Uma vasta gama de métodos tem sido utilizada para se efetuar a caracterização química ou física das partículas do aerossol. Para se selecionar o (s) método (s) que se pretende utilizar deve-se ter em atenção quais as principais características do aerossol bem como do que se pretende dos resultados. Para ser feita a escolha do método a utilizar tem de se ter em atenção determinadas características do método, tais como a sua sensibilidade, resolução, seletividade bem como os custos que este método acarreta (Pöschl *et al.*, 2005).

A possibilidade de ser feita a monitorização contínua de qualquer um dos componentes do aerossol carbonoso é bastante importante, uma vez que permite obter-se conhecimento sobre o comportamento do aerossol, bem como auxiliar estudos acerca da distribuição de fontes. Assim, o uso de medições com escalas temporais iguais às da dinâmica da atmosfera irá fornecer informações acerca da variação de determinadas variáveis que influenciam a concentração do aerossol (Jeong *et al.*, 2004).

3.1. Caracterização do local de amostragem

O presente trabalho teve como objetivo a quantificação da fração carbonosa presente na amostra de aerossol colhida numa estação de Qualidade do Ar na cidade do Porto, entre Janeiro de 2013 e Janeiro de 2014. Esta estação (Figura 3) localiza-se na zona de Campanhã (41°09'52", -8°35'22" , altitude de 146 m) e pertence à Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte. É classificada como estação urbana com influência de tráfego, atendendo à densidade populacional e intensidade de tráfego observada na proximidade do local. Nesta estação são medidos em contínuo os poluentes gasosos monóxido de carbono (CO), monóxido de azoto (NO), dióxido de azoto (NO₂), ozono (O₃) e PM₁₀ pelo método de atenuação de radiação Beta.



Figura 3 – Estação de Qualidade do ar do Porto;

3.2.Amostragem de PM_{10} e $PM_{2.5}$

Para se efetuar a amostragem relativa à caracterização do aerossol urbano (quer da fração fina ($PM_{2.5}$) quer da fração grosseira ($PM_{2.5-10}$) do Porto foi colocado um amostrador de elevado caudal (*Hi Vol*) (Figura 5) na estação de qualidade do ar Sá Carneiro/Campanhã.



Figura 4 - Amostrador de elevado caudal

Este tipo de amostrador pode ser acoplado a um sistema de pratos de impacção (Figura 5) que permite recolher simultaneamente várias gamas do material particulado de acordo com o seu tamanho. Por conseguinte, o uso de um prato de impacção com diâmetro de corte de $2.5\ \mu\text{m}$ permitiu obter amostras de partículas separadas em duas frações granulométricas, a fração grosseira de 2.5 a $10\ \mu\text{m}$ e a fração fina, com população de partículas menores que $2.5\ \mu\text{m}$. Na Figura 5 encontra-se o prato de impacção para material particulado com diâmetro inferior a $2.5\ \mu\text{m}$.



Figura 5 - Pratos de impacção

As partículas com tamanho superior a $10\ \mu\text{m}$ são removidas da corrente gasosa na cabeça de pré-separação PM_{10} , enquanto as restantes foram separadas em dois filtros distintos, de acordo com o diâmetro equivalente. Os filtros utilizados na separação e amostragem eram de fibra de quartzo e de duas marcas distintas (Whatman QMA ($20.3 \times 25.4\ \text{cm}$) e Pall ($20.32 \times 25.4\ \text{cm}$)).

As amostras de PM foram recolhidas com tempos de amostragem de 24 h, de três em três dias, durante 1 ano, perfazendo um total de 131 amostras diárias.

3.3. Aetalómetro (BC)

O aetalómetro (Figura 6) é um instrumento que permite realizar medições com elevada resolução temporal em contínuo e que opera com base no princípio de monitorização contínua da atenuação de um determinado feixe de luz (que pode ir desde o infravermelho à luz visível) e que passa através de uma amostra que se encontra num rolo de filtro de quartzo.



Figura 6 - Aetalómetro - AE31

O rolo de filtro (Figura 7) colhe amostras de aerossol em diferentes períodos temporais (a medição pode ser feita de 1 a 5 minutos) e apenas há avanço do rolo quando o filtro já se encontra saturado.

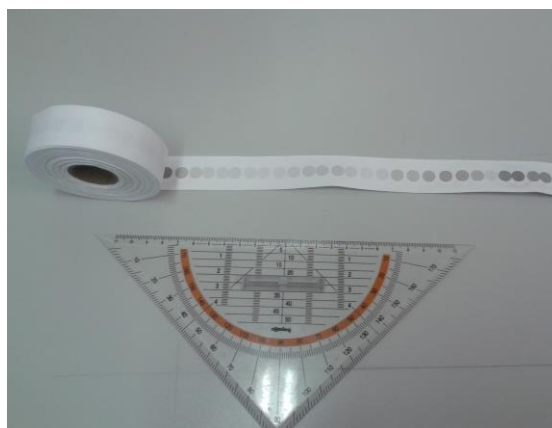


Figura 7 - Rolo de filtro

O aetalómetro possui um medidor de caudal que monitoriza o caudal que está ser amostrado e possui também um filtro de referência que permite verificar a estabilidade das características óticas durante as amostragens (Hansen *et al.*, 2005). Fazem ainda parte da sua constituição 2 foto detetores, um usado para medir a intensidade de luz que passa através de um filtro de quartzo branco e outro utilizado para medir a mesma luz mas que passa por uma amostra de aerossol que ali foi continuamente depositada (Hansen *et al.*, 2005).

O funcionamento do aetalómetro consiste num feixe luz oriundo de uma lâmpada estabilizada que passa pela amostra e pelo branco de referência. As alterações na intensidade da luz são detetadas e guardadas como alterações na atenuação ótica. A atenuação ótica é o parâmetro mais importante determinado pelo aetalómetro, uma vez que é através deste parâmetro que se torna possível determinar a concentração de BC.

A equação utilizada para o cálculo da atenuação ótica (ATN) no aetalómetro é:

$$ATN = 100 \times \ln \frac{I_0}{I} \quad [4]$$

Onde I_0 e I correspondem respetivamente à intensidade da luz transmitida através do filtro original e à intensidade de luz transmitida através da fração do filtro que contém o aerossol depositado.

A concentração de BC é posteriormente determinada por:

$$[BC] = \frac{A \times \Delta ATN}{SBC_{eq} \times Q \times \Delta t} \quad [5]$$

Onde A corresponde à área de recolha de filtro, SBC_{eq} representa a absorção ótica determinada através da atenuação específica do carbono negro ($m^2 \cdot g^{-1}$), ΔATN corresponde à variação da atenuação ótica, Q o caudal ($L \cdot min^{-1}$) e Δt é o intervalo de amostragem (min).

Como neste método utilizaram-se filtros de quartzo, é necessário proceder a correções relativas ao coeficiente de absorção, uma vez que o feixe de luz que passa pelos filtros que não contém aerossol causa dispersão da radiação e também porque pode haver a ocorrência de ensombramento que é um fenómeno originado pela acumulação de poeiras negras na superfície do filtro e que pode causar diminuição do coeficiente de absorção (Weingartner *et al.*, 2003).

O modelo do aetálometro (Figura 6) utilizado para a determinação da concentração de carbono negro na área urbana do Porto foi o AE31 e que permite fazer medições em vários comprimentos de onda, sendo que cada comprimento de onda corresponde a uma zona do espectro da luz (370, 470, 520, 590, 660, 1880 e 2950 nm).

Os dados foram recolhidos de cinco em cinco minutos e os ensaios decorreram durante todo o ano de 2013 e no início de 2014.

Um dos problemas apontados a esta técnica é a não existência de um padrão de EC que possa ser aplicado para a sua calibração de aerossol atmosférico.

Este método é muito sensível e permite a realização de monitorizações quase contínuas. Porém, é considerado um método limitado e que deve ser complementado por outra técnica para se efetuar a calibração. A principal desvantagem desta técnica deve-se ao facto de sofrer possíveis interferências de compostos inorgânicos ou orgânicos corados que possam estar presentes (Castro *et al.*, 1997).

O uso de vários comprimentos de onda permite identificar a presença de interferentes químicos com absorção diferente das partículas de carbono negro. A presença de óxidos de ferro é uma interferência normalmente detetada para comprimentos de onda diferentes.

Uma distribuição com baixa dispersão das concentrações de BC medidas a diferentes comprimentos de onda demonstra que a atenuação de radiação deve-se principalmente à presença de BC; a concentração de BC é então dada pela média das concentrações medidas a diferentes comprimentos de onda.

3.4. Método Termo- Ótico

A determinação do OC e EC foi feita a partir de um sistema termo-ótico (Figura 4) montado no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, baseado na oxidação térmica de matéria particulada de carbono em CO₂, seguida de análises através de um espectrofotómetro infravermelho (Castro *et al.*, 1999). Este método teve por base o modelo de Huntzicker *et al.*, (1982), tendo sofrido alterações relativas aos programas de temperaturas utilizados e à monitorização das características óticas da amostra.



Figura 8 - Analisador termo-ótico do DAO

O esquema do analisador desenvolvido no DAO encontra-se na Figura 5 e é constituído por um tubo de quartzo (B) onde estão os dois fornos de aquecimento em série (B1 e B2) cada um com o respetivo termopar (E1 e E2), responsáveis pelo controlo da temperatura de cada forno, uma fonte de laser (C) e o seu respetivo detetor (C1), para verificar a transmitância da amostra. Fazem ainda parte da sua constituição o espectrofotómetro não dispersivo para análise de CO₂ (D), dois controladores de temperatura (E) que permite

programar os diversos patamares de temperatura e um computador (H) que realiza a aquisição dos dados (temperatura, concentração de CO₂ e transmitância).

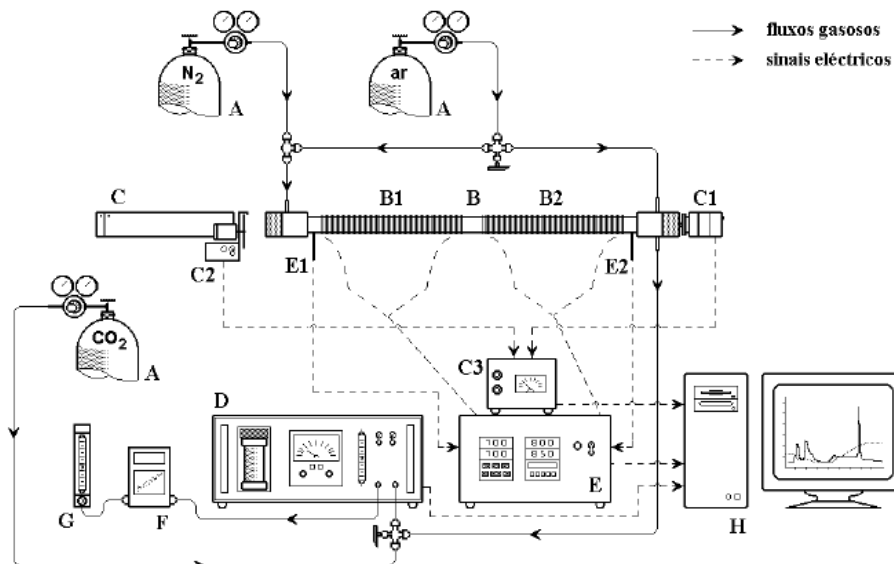


Figura 9 - Esquema representativo do sistema termo ótico desenvolvido no DAO (Cerqueira *et al.*, 2003)

Legenda:

- A- Garrafas de gás (contém ar e Azoto (N₂))
- B, B1 e B2 - Fornos de aquecimento (B2 contém enchimento de óxido cúprico)
- C - Laser
- C1 - Detetor do laser
- C2 - Chopper
- C3 - Amplificador
- D - Espectrofotómetro de infravermelhos
- E - Controlador de temperatura
- F - Medidor de caudal
- G - Rotâmetro
- H - Computador

Esta metodologia pode ser dividida em duas fases distintas. Na primeira fase é inserido no forno de aquecimento (B1) o filtro que contém o material a analisar, sendo varrido por um caudal constante a uma atmosfera de azoto (N₂) onde ocorre a volatilização do carbono orgânico, em função do programa de temperatura, que é convertido a CO₂. Nesta altura, irá ocorrer também a pirólise de uma parte da matéria orgânica que será acompanhada pelo controlo da intensidade do laser que é transmitido através do filtro. A radiação que passa através do filtro é monitorizada através do detetor de laser, ocorrendo a diminuição da

transmitância do filtro, decorrente da absorção da radiação do laser pelo carbono pirolítico que se forma. Na segunda fase deste método, é introduzido ar com N_2 , originando uma atmosfera com 4% de O_2 que irá tornar a atmosfera do forno ($N_2 + O_2$) oxidante para que ocorra a volatilização do carbono elementar presente na amostra. É nesta altura que o valor de transmitância registado pelo amplificador irá retornar ao valor inicial da análise e que permite distinguir o PC e o EC. A segunda zona de aquecimento tem no seu interior óxido cúprico e atmosfera oxidante ($N_2 + 4\% O_2$), para garantir que durante toda a análise ocorra a conversão total de carbono por oxidação a CO_2 , que é quantificado pelo analisador NDIR. A separação OC/EC é definida quando o valor da transmitância regressa ao valor medido no início da análise (Castro *et al.*, 1999; Custódio *et al.*, 2014)

Os filtros utilizados para a determinação da concentração de TC, OC e EC, foram numa primeira fase, da marca Whatman QMA (20.3 x 25.4 cm) e a partir de 4 de Junho de 2013 da marca Pall (20.32 x 25.4 cm)). Antes da sua utilização, todos os filtros foram aquecidos termicamente durante cerca de 4 horas a uma temperatura de aproximadamente 550 °C para ser feita a remoção de OC que possa ter sido adsorvida e consequentemente reduzir o nível de contaminação dos filtros. (Castro *et al.*, 1999; Custódio *et al.*, 2014). Os filtros foram embrulhados em folhas de alumínio e foram calcinados para posteriormente serem colocados numa arca frigorífica. Além dos filtros amostrados foram também recolhidos filtros brancos que foram analisados juntamente com as amostras.

Durante a análise das amostras foram realizadas inúmeras calibrações, quer ao analisador de CO_2 quer ao sistema. A calibração ao analisador de CO_2 foi realizada uma vez por semana e consistia na amostragem de garrafas de gás com concentrações conhecidas (45, 81, 349.5 e 809 ppm) de CO_2 para se verificar a resposta do analisador e os sinais de saída do equipamento. Diariamente era realizada a verificação do sinal de ar zero e da concentração de *spam* na gama de concentrações usadas no analisador de CO_2 . Para as amostras em causa, a gama de medição normalmente usada era de 500 ppm.

A calibração do sistema de análise era realizada através da preparação da mesma base de material filtrante com dimensão igual à das amostras impregnadas com uma quantidade conhecida de hidrogenoftalato de potássio em solução aquosa. Esta calibração permite avaliar a eficiência e linearidade de resposta do sistema analítico assim como detetar a existência de fugas ao longo do sistema.

Conforme já foi referido anteriormente, um dos objetivos da dissertação passa pela comparação de dois protocolos distintos, utilizados no método termo ótico, de modo a verificar a correlação existente entre eles. Os protocolos utilizados foram o proposto pelo EUSAAR (*European Supersites for Atmospheric Aerosol Research*) e o desenvolvido pelo DAO. Ambos os protocolos utilizam a transmitância para se realizar a correção do carbono orgânico pirolisado mas apresentam patamares de temperatura significativamente diferentes conforme se pode ver na Tabela 3.

Tabela 3 - Programas de temperatura dos protocolos DAO e EUSAAR

Atmosfera	DAO		EUSAAR (alterado)	
	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Temperatura (°C)
Azoto (N ₂)	00:00	70	00:00	70
	01:00	125	01:00	125
	01:30	130	01:30	130
	02:40	290	02:40	290
	00:50	420	00:50	420
	02:00	455	02:00	455
	00:00	650	00:00	650
	03:00	650	03:00	650
	00:00	480	02:00	420
Azoto (N ₂) + Oxigénio (O ₂)	04:00	500	00:20	490
	00:00	500	02:30	500
	00:30	545	00:30	545
	01:40	550	01:40	550
	00:00	700	00:00	700
	01:50	700	01:50	700
	00:00	850	00:00	850
	02:30	850	02:00	850
			00:00	25

Tanto no protocolo do DAO como no do EUSAAR, o aquecimento do forno é realizado continuamente.

Na Figura 10 e 11 encontram-se exemplos de tradução dos programas de temperaturas aplicados.

O programa DAO envolve dois patamares de temperatura (200 e 650°C), iniciando a análise a 40°C, na 1ª fase e um único patamar na 2ª fase de 850°C. Por sua vez o programa

EUSAAR 2 é decomposto em 4 patamares na 1ª fase, 200, 320, 450 e 650°C respectivamente e 3 patamares na 2ª fase 550, 700 e 850°C, iniciando-se a análise a temperatura de 40 °C tal como no programa DAO.

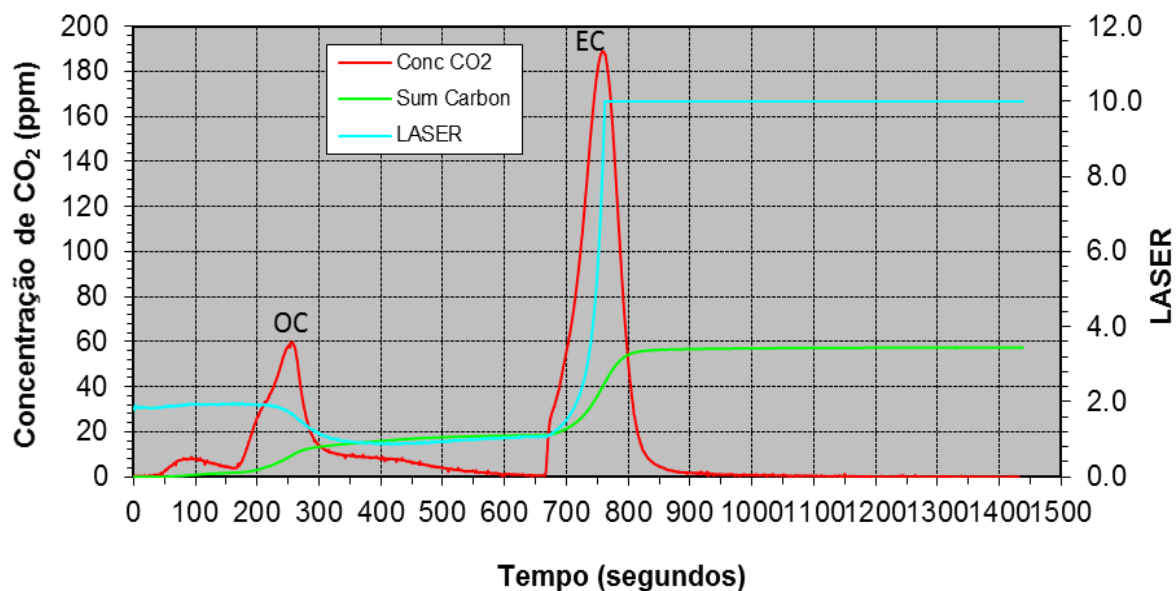


Figura 10 - Programa de temperatura do DAO

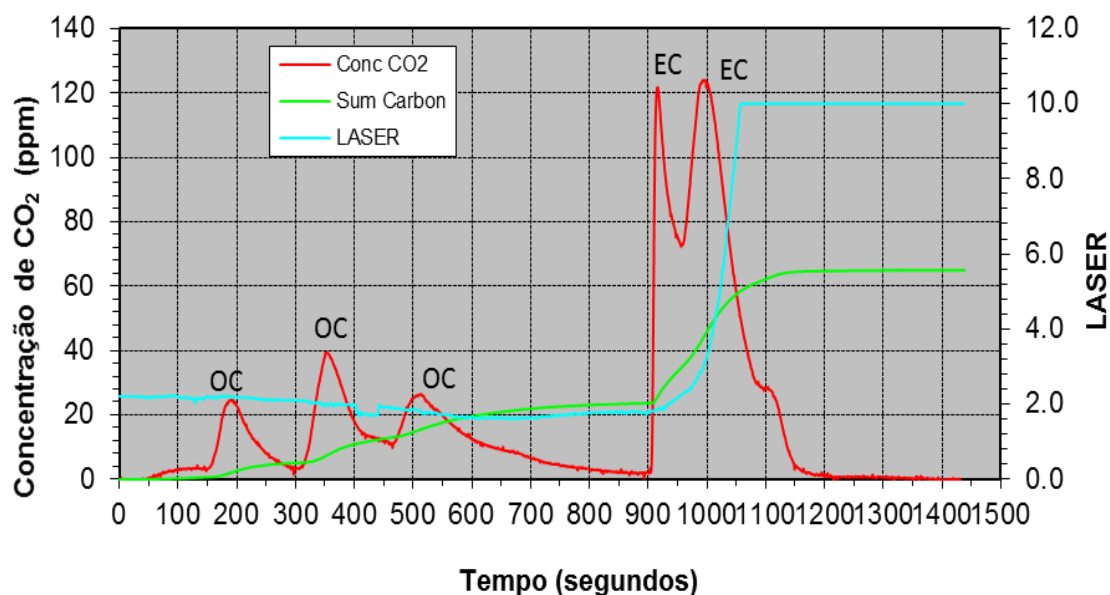


Figura 11 – Programa de temperatura EUSAAR alterado

Após se correrem as amostras no sistema, o computador que faz a aquisição dos dados fornece-nos os valores relativos à variação do sinal do laser, da temperatura no 1º forno de gases (sistema LabView), do caudal e da concentração de CO₂. É então necessário calcular os valores de concentração de material particulado. Procede-se à integração numérica após a conversão dos sinais em voltagem nas diferentes unidades de cada parâmetro. A massa de OC é contabilizada até ao momento de abertura da válvula (corrente de ar), enquanto a massa de PC corresponde à massa de carbono contabilizada entre o tempo de abertura da válvula e o tempo em que o sinal do laser recupera o seu valor inicial (média do sinal dos primeiros 20 segundos de aquisição) e a massa de TC corresponde ao carbono total contabilizado até ao final da análise.

Posteriormente, faz-se a conversão da massa de carbono presente na fração de filtro analisado para filtro total através da equação [6], assim como a correção do branco (equação [7]).

$$m_{Carbono} = \frac{m_A \times A_A}{A_F} \quad [6]$$

Onde:

$m_{Carbono}$ - Massa de carbono existente no filtro amostrado quantificado através de integração numérica (μg);

m_A - Massa de carbono analisada pelo sistema (μg);

A_A - Área de filtro que foi analisada (cm^2);

A_F - Área de filtro amostrada (cm^2);

$$m_{CC} = m_{Carbono} - \bar{m}_B \quad [7]$$

Onde:

m_{CC} – Massa de material carbono corrigida (μg);

\bar{m}_B - Massa média dos filtros brancos analisados (μg);

A concentração de OC no ar ambiente é dada pela equação:

$$OC = \frac{(OC_{13fase} + PC)_{corrigidas}}{V_{ar\ amostrado}} \quad [8]$$

Enquanto a de TC é dada por:

$$TC = \frac{TC_{corrigido}}{V_{ar\ amostrado}} \quad [9]$$

O EC é determinado por diferença entre TC e OC.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo irá ser feita a análise e discussão dos resultados obtidos nas amostragens realizadas com os diferentes métodos (Ótico e Termo Ótico) para as diferentes frações do aerossol carbonoso.

Como as condições meteorológicas afetam a dispersão e concentração das diferentes frações do aerossol carbonoso, assim como de todo o material particulado, torna-se imprescindível analisar os dados meteorológicos existentes para o período de amostragem.

Na Tabela 4 encontram-se os dados médios determinados em base horária.

Tabela 4 – Valores diários das condições meteorológicas durante o ano de 2013

<i>Mês</i>	<i>Temperatura (°C)</i>		<i>Humidade relativa (%)</i>		<i>Vel. Vento (m/s)</i>		<i>Precipitação (mm)</i>	
	<i>Média ± σ</i>	<i>Min - Máx</i>	<i>Média ± σ</i>	<i>Min - Máx</i>	<i>Média ± σ</i>	<i>Min - Máx</i>	<i>Média ± σ</i>	<i>Min - Máx</i>
Jan	10,4 ± 2,1	2,1 - 15,7	87,8 ± 6,1	61,0 - 100	5,1 ± 3,6	0,0 - 27,4	51,2 ± 30,3	0,0 - 5,8
Fev	9,1 ± 1,7	0,3 - 16,6	80,3 ± 10,2	37,0 - 98,0	4,6 ± 1,9	0,0 - 16,1	111,2 ± 51,4	0,0 - 5,8
Mar	11,6 ± 2,0	1,0 - 17,7	80,6 ± 12,1	39,0 - 99,0	6,8 ± 2,5	0,0 - 20,9	123,5 ± 70,8	0,0 - 11,9
Abril	13,2 ± 2,4	4,2 - 25,2	72,7 ± 13,8	22,0 - 100	5,7 ± 2,1	0,0 - 16,1	221,1 ± 80,7	0,0 - 8,1
Mai	14,3 ± 2,4	6,4 - 26,6	72,5 ± 10,6	25,0 - 97,0	4,7 ± 1,9	0,0 - 17,7	273,0 ± 84,8	0,0 - 4,3
Junho	18,8 ± 5,00	10,9 - 35,3	67,5 ± 21,6	18,0 - 97,0	4,6 ± 1,3	0,0 - 16,1	273,6 ± 91,2	0,0 - 3,3
Jul	21,2 ± 4,4	14,2 - 37,2	75,2 ± 16,3	25,0 - 96,0	3,3 ± 0,8	0,0 - 12,9	253,9 ± 63,2	0,0 - 4,8
Ago	22,4 ± 2,9	16,0 - 33,9	65,9 ± 16,2	27,0 - 97,0	3,7 ± 1,3	0,0 - 16,1	236,5 ± 57,2	0,0 - 0,3
Set	21,0 ± 2,9	11,4 - 34,1	67,7 ± 16,8	24,0 - 99,0	3,7 ± 1,2	0,0 - 16,1	180,8 ± 67,1	0,0 - 8,1
Out	17,1 ± 2,2	7,2 - 26,9	85,2 ± 9,9	37,0 - 98,0	3,3 ± 1,8	0,0 - 16,1	100,6 ± 58,3	0,0 - 10,2
Nov								
Dez	9,7 ± 2,1	1,4 - 16,7	78,7 ± 13,0	72,0 - 98,0	4,7 ± 3,0	0,0 - 22,5	59,2 ± 34,5	0,0 - 8,4

Ao analisarmos a Tabela 4 podemos verificar que o mês mais quente do ano 2013 foi o mês de Agosto ($T_{\text{média}} = 22,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$) enquanto o mais frio foi o de Fevereiro ($9,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$). A temperatura média anual foi de $15,3 \pm 1,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Relativamente à precipitação ocorrida nesse ano, verifica-se que em todos os meses houve ocorrência de precipitação e que os meses em que houve ocorrência de mais precipitação foram os meses de Maio e Junho. A precipitação anual foi de 1885 mm e que é um valor bastante elevado comparativamente a anos anteriores (IPMA).

4.1. Carbono Negro – Aetalómetro

4.1.1. Variação anual

Como já foi referido anteriormente, o aetalómetro permite-nos determinar a concentração de BC num referido período de amostragem e para podermos efetuar a análise da matéria particulada para o ano em estudo retiraram-se os valores obtidos pela APA durante o ano de 2013 na Estação de Sá Carneiro-Campanhã e que se encontram disponíveis na Base de Dados On-line sobre Qualidade do Ar (QualAr). Na Figura 12 e na Tabela 5 encontram-se representados os valores médios diários, mensais e respetivo desvio padrão médio diário assim como a eficiência de funcionamento dos equipamentos de medição de BC e PM₁₀. Na Figura 12 estão representadas as concentrações médias diárias registadas ao longo do ano.

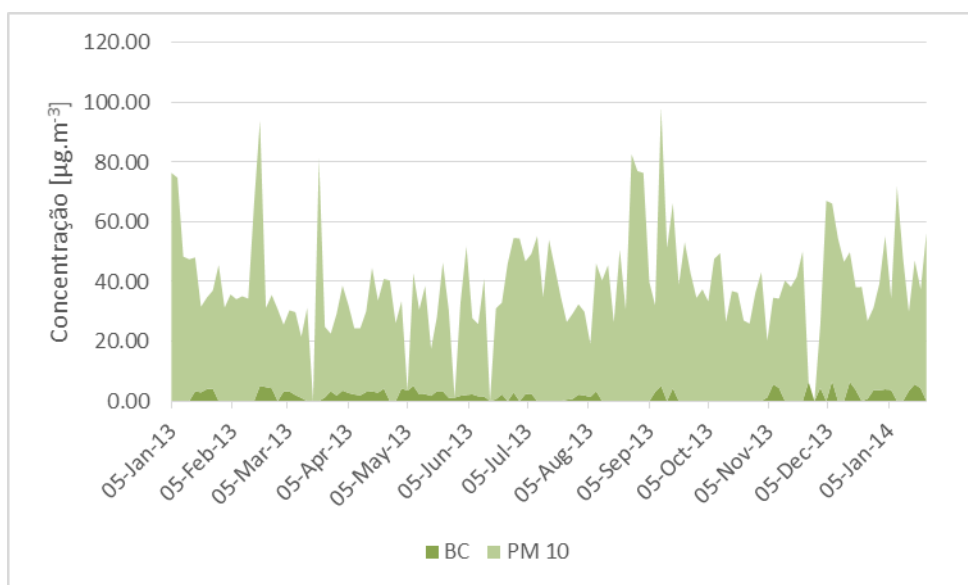


Figura 12 - Variação de PM₁₀ e BC durante o período de amostragem

Da análise da Figura 12 verifica-se que o BC representa uma fração relativamente pequena em relação às PM₁₀, sendo o mês com mais contributo de BC para as PM₁₀ o mês de Novembro.

Em relação à concentração média diária de PM₁₀ (obtida da base de dados do QualAr), verificou-se que esta é de $23,6 \pm 10,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ e que se encontra de acordo com o DL nº

102/2010 de 23 de Setembro (estabelece como Valor Limite (VL) de concentração média diário: $50 \mu\text{g.m}^{-3}$) e que em termos de excedências por ano civil, o ano 2013 encontra-se dentro dos limites estabelecidos pelo mesmo decreto (ocorrência de apenas 10 excedências em 35 possíveis). A maioria das excedências de concentração verificadas encontra-se no período compreendido entre 27 de Agosto e 04 de Setembro, período este marcado por vários incêndios que ocorreram em localidades pertencentes ao distrito do Porto (Amarante, Baião, Paços de Ferreira, Marco de Canavezes entre outras) e que influenciam a variação da concentração de material particulado (no Anexo 1 da dissertação encontram-se discriminados os incêndios ocorridos no ano civil de 2013).

Tabela 5 – Concentração média diária mensal e desvio padrão, Mínimo e Máximo de PM_{10} e de BC (aetólmetro) na estação de Qualidade do ar Francisco Sá Carneiro (janeiro de 2013 – janeiro de 2014).

<i>Meses</i>	<i>PM₁₀</i>			<i>BC</i>			<i>BC/PM₁₀</i>
	Média $\pm \sigma$ [$\mu\text{g.m}^{-3}$]	Efic* (%)	Mín - Máx	Média $\pm \sigma$ [$\mu\text{g.m}^{-3}$]	Efic* (%)	Mín - Máx	
Jan	26,7 \pm 15,2	96,8	6,00 - 64,7	3,1 \pm 1,0	32,3	1,6 - 4,3	0,14
Fev	25,6 \pm 8,5	100	15,4 - 50,2	5,0 \pm 1,4	21,4	3,3 - 7,4	0,20
Mar	17,8 \pm 7,5	93,6	8,0 - 37,8	2,6 \pm 1,0	74,2	1,1 - 4,6	0,16
Abr	21,8 \pm 8,6	100	6,2 - 46,0	3,0 \pm 0,7	66,7	1,3 - 4,4	0,15
Mai	19,8 \pm 7,3	100	8,2 - 33,0	2,9 \pm 1,1	100	1,1 - 5,1	0,14
Jun	17,6 \pm 6,6	93,3	7,3 - 30,1	2,9 \pm 0,9	74,2	1,1 - 4,9	0,15
Jul	24,4 \pm 9,1	100	9,8 - 41,3	3,3 \pm 1,0	45,2	1,1 - 6,1	0,13
Ago	32,5 \pm 21,1	100	7,5 - 106,7	2,6 \pm 0,7	29,0	1,5 - 4,9	0,09
Set	32,6 \pm 15,8	100	10,1 - 80,5	4,3 \pm 0,8	30	2,8 - 6,3	0,14
Out	21,3 \pm 7,3	100	8,0 - 42,5	-	-	-	-
Nov	24,7 \pm 11,7	100	24,7 - 59,9	4,4 \pm 1,2	43,3	1,2 - 6,4	0,21
Dez	30,1 \pm 12,9	100	8,3 - 54,5	4,4 \pm 1,5	58,1	0,7 - 8,5	0,17
Jan14	23,8 \pm 13,0	100	6,8 - 57,7	3,8 \pm 1,4	58,1	1,6 - 7,0	-

*Eficiência de funcionamento do equipamento (eficiência calculada a partir da média diária para PM_{10} e para o BC, desde que se observasse mais de 75% de dados validados).

Da análise da Tabela 5 verifica-se que a eficiência de amostragem do material particulado foi sempre superior a 90 %, tendo uma eficácia de 100% durante a maioria dos meses (exceto Janeiro, Março e Junho). Já na amostragem de BC ocorreu a situação inversa, existindo apenas um mês em que a eficácia atingiu o valor máximo (Maio), estando na maioria dos meses abaixo dos 70 % de eficácia. Em relação à concentração média quer de PM_{10} quer de BC verifica-se que os valores mais elevados registados não coincidem temporalmente, tendo-se registados os resultados mais elevados de material particulado

durante os meses de Agosto e Setembro, enquanto os de BC observaram-se em Fevereiro e Dezembro. A concentração máxima média diária registada de PM_{10} foi de $106,75 \mu g.m^{-3}$ em Agosto enquanto a mínima registou-se em Janeiro ($C= 6,00 \mu g.m^{-3}$). No caso do carbono negro, o valor máximo e mínimo registaram-se no mesmo mês (Dezembro) podendo este valor máximo ser justificado com o facto de ser um período com altura de mistura reduzida e com a queima de biomassa para aquecimento doméstico que contribui para as emissões de BC. Os valores elevados registados durante o período de Agosto e Setembro podem ser explicados com o facto de durante esse período terem ocorrido inúmeros incêndios no distrito do Porto, tendo alguns sido de grandes dimensões. Os maiores incêndios registados nesse período foram os que ocorreram em Amarante (Área ardida (A_a) = 768 ha) e em Baião em dois períodos distintos em que as áreas ardidas foram de 637 ha e de 1178 ha, em Marco de Canavezes ($A_a= 771$ ha) e em Paredes ($A_a= 732$ ha) e que terão contribuído para o aumento da concentração no período já referido. Para além dos incêndios acima mencionados, ocorreram outros perto do Porto e que dependendo da trajetória do vento podem também ter afetado a qualidade do ar na cidade. Os dados aqui apresentados relativos aos incêndios florestais encontram-se descritos mais detalhadamente no Anexo 1 da dissertação. As concentrações médias mensais, quer de PM_{10} quer de BC, foram determinadas com base no valor de concentração média diária.

Na Figura 13 encontra-se representada a variação de BC e PM_{10} em base horária. Através da análise da Figura 13 podemos verificar que as concentrações médias de BC em base horária mais elevadas foram registadas nos meses de Fevereiro, Novembro e Dezembro, enquanto as concentrações de PM_{10} mais elevadas registaram-se nos meses de Agosto e Setembro. Apesar das médias das concentrações de BC e PM_{10} , presentes na Tabela 5 e na Figura 12, terem sido determinadas em diferentes bases (horária e diária) obtiveram-se resultados bastante semelhantes, tanto para as concentrações mais elevadas como para as concentrações mais baixas. As diferenças existentes entre os valores médios apresentados na Tabela e na Figura têm a ver com a eficiência de amostragem dos analisadores.

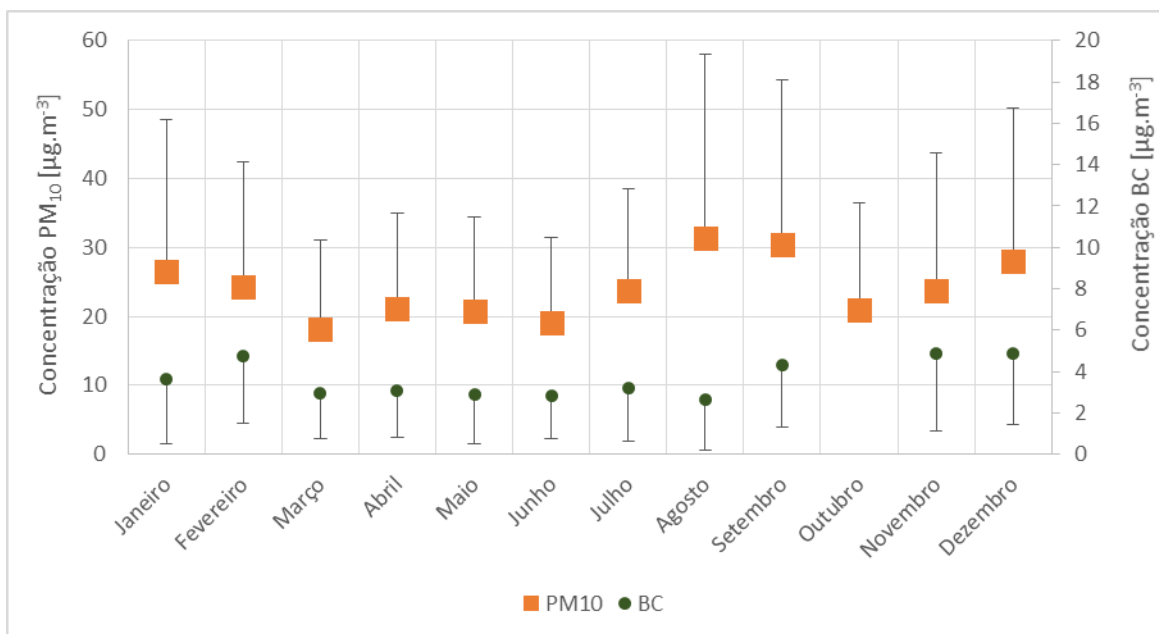


Figura 13 - Variação de BC e PM₁₀ durante o ano 2013 em base horária

4.1.2. Variação diária e sazonal

Nas Figuras 14, 15, 16 e 17 estão representadas as concentrações de BC durante o período de amostragem, mas agrupadas por estações do ano. Para a Primavera consideraram-se os meses de Março, Abril e Maio de 2013 e para o Verão foram considerados os meses de Junho, Julho e Agosto de 2013. Já para o Outono foram apenas considerados os meses de Setembro e Novembro de 2013, uma vez que não se obtiveram dados válidos no mês de Outubro, conforme já foi mencionado anteriormente. Por último para o Inverno consideraram-se os meses de Dezembro de 2013 e Janeiro de 2014.

Através das Figuras, é possível verificar que o período que apresenta uma maior quantidade de dados amostrados válidos é o da Primavera tendo-se obtido dados válidos em mais de 75% dos dias do período considerado. Por outro lado, o Outono é a estação que apresenta o menor número de dados válidos.

Observando as Figuras é facilmente perceptível que a estação que apresenta maiores concentrações de BC é o Inverno apesar de ser um período em que a amostragem não decorreu de forma globalmente contínua.

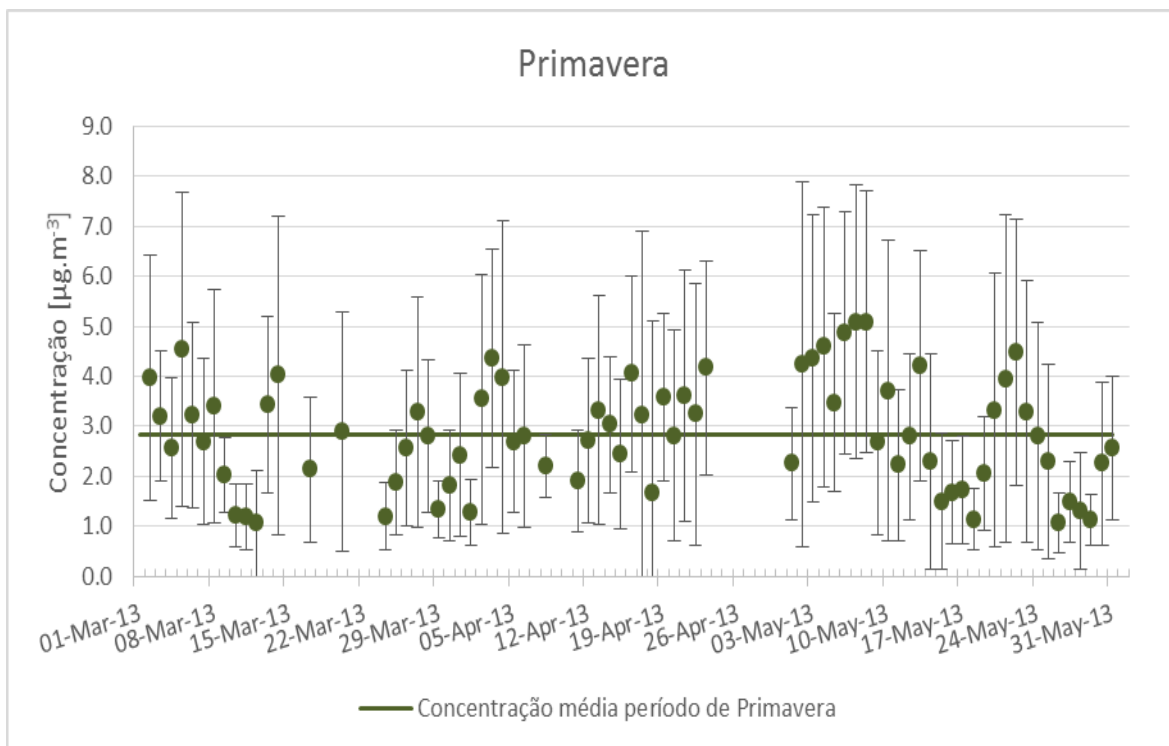


Figura 14- Variação da concentração média horária diária e desvio de BC durante os meses de Primavera

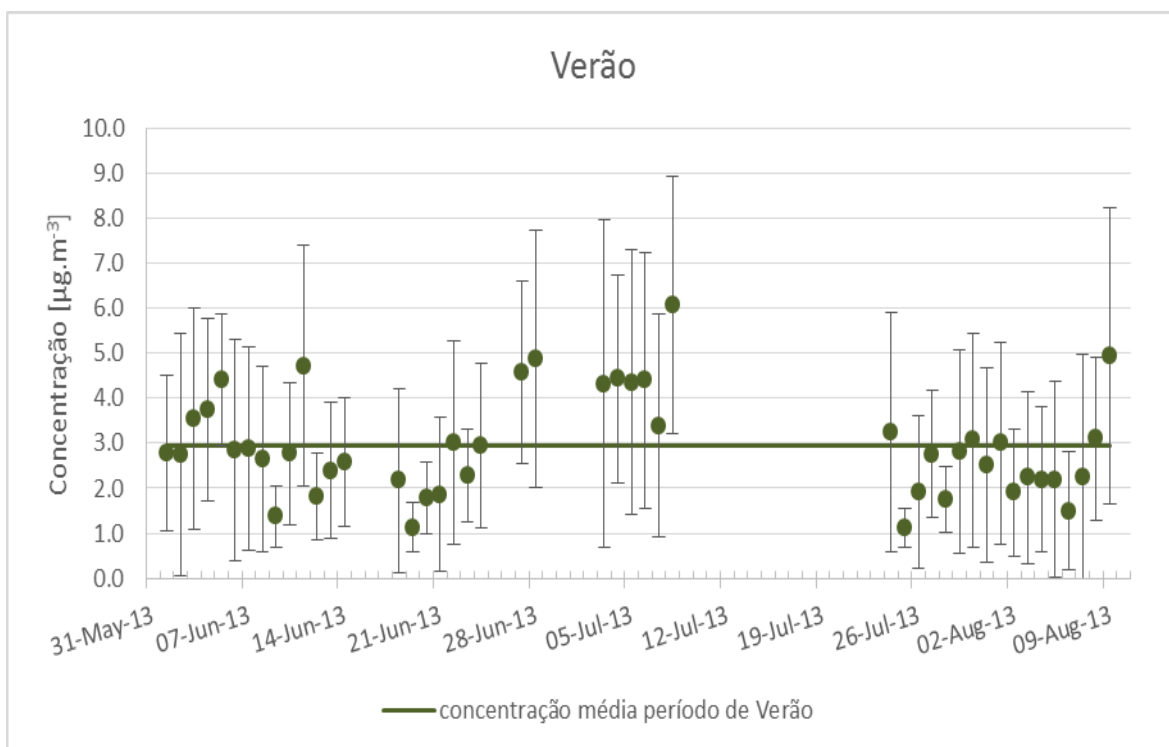


Figura 15 - Variação da concentração média horária diária e desvio de BC durante os meses de Verão

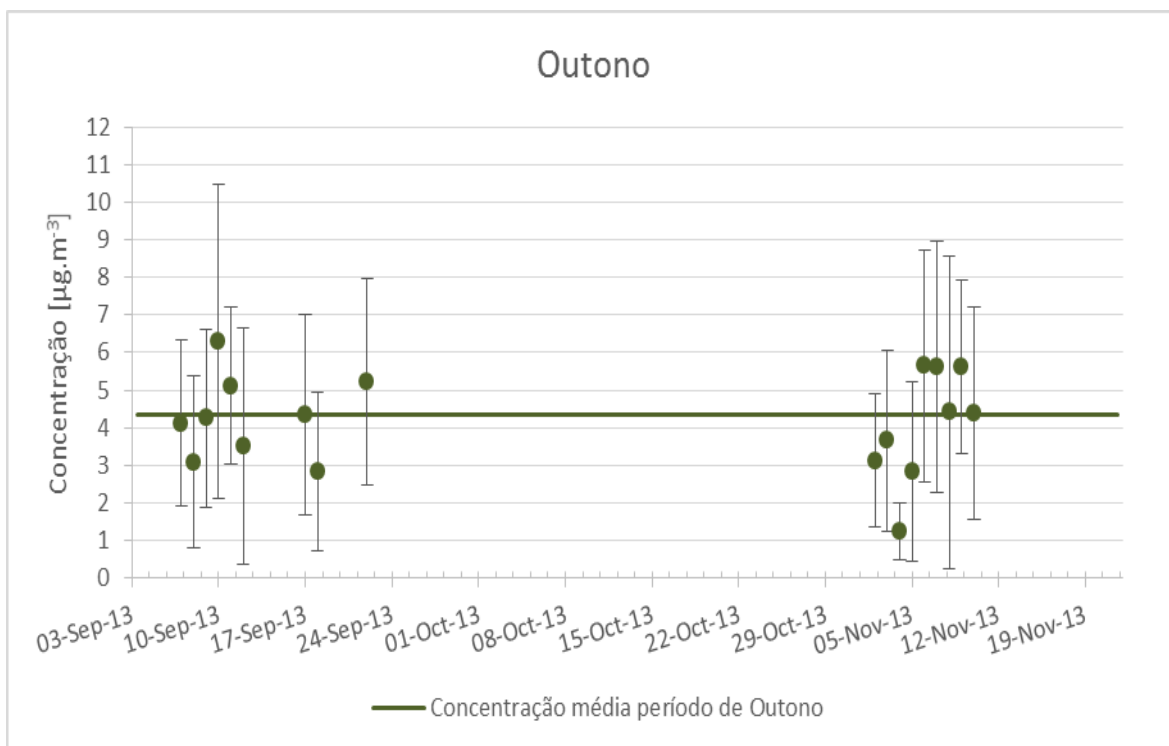


Figura 16 - Variação da concentração média horária diária e desvio de BC durante os meses de Outono

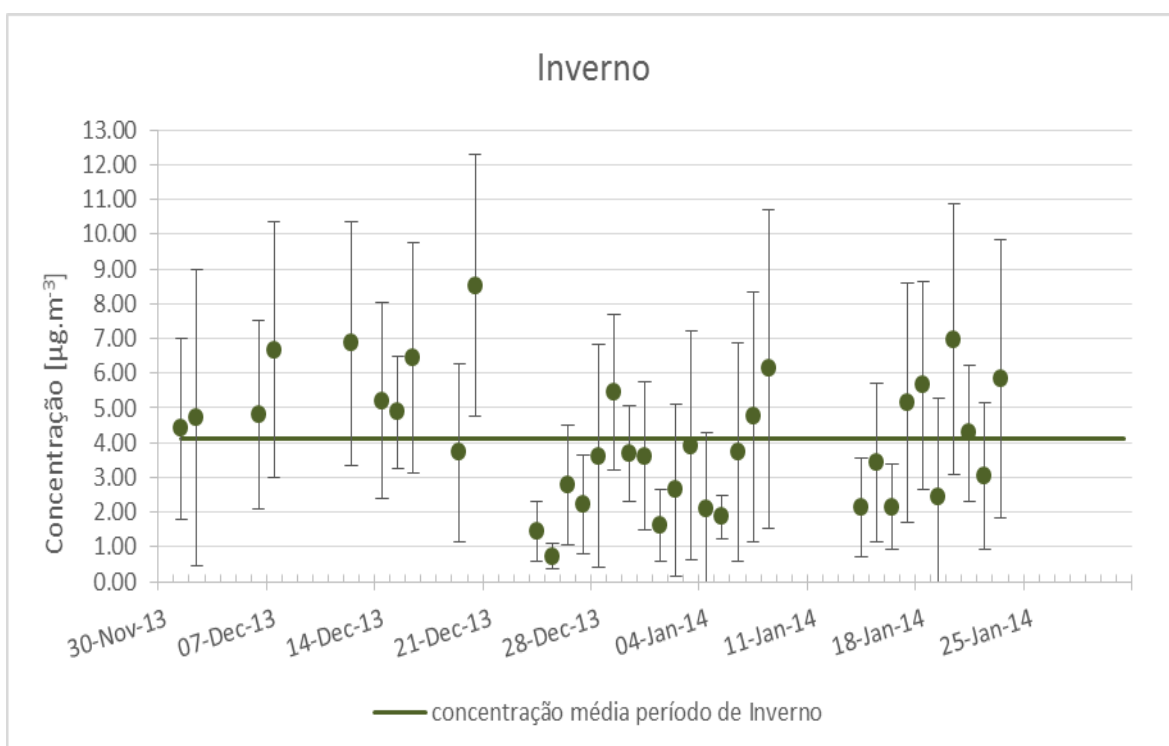


Figura 17 - Variação da concentração média horária diária e desvio de BC durante os meses de Inverno

Apesar de ser durante o período do Inverno que se registam as maiores concentrações horárias de BC, através da amostragem realizada com o aetalómetro verifica-se que a média de BC durante este período ($4.10 \pm 1.83 \mu\text{g.m}^{-3}$) é um pouco inferior à obtida para o período com média mais elevada registada no Outono ($4.36 \pm 1.31 \mu\text{g.m}^{-3}$). Contudo, este valor deve ser olhado com alguma reserva em virtude da baixa representatividade de dados neste período.

As estações do Verão ($2.94 \pm 1.13 \mu\text{g.m}^{-3}$) e da Primavera ($2.83 \pm 1.09 \mu\text{g.m}^{-3}$) também apresentam valores médios muito semelhantes, no entanto, é durante o período do Verão que se regista a concentração diária por época sazonal mais baixa. Estes resultados são expectáveis, uma vez que as principais fontes de EC/BC estão associadas ao tráfego automóvel e à combustão doméstica, a qual no Inverno é usada em larga escala para aquecimento das habitações. Outros fator que pode contribuir para as maiores concentrações de BC no Inverno são as condições de estabilidade e a altura da camada limite atmosférica que é mais baixa nesta altura do ano, levando a uma acumulação de poluentes à superfície (Vodička et al., 2013). Os efeitos destes fatores na concentração de BC e PM_{10} podem por sua vez ser contrariados pela ação de lavagem da atmosfera pela precipitação, que normalmente é mais elevada no Inverno. As concentrações mais baixas de BC, assim como de PM_{10} , registaram-se no Inverno em dias de precipitação mais ou menos contínua.

Ao analisarmos a Figura 15, mais especificamente o gráfico referente ao Verão, verifica-se a existência de pelo menos 3 dias que apresentam concentrações mais elevadas relativamente aos restantes dias do período de amostragem (28 de Junho, 8 de Julho e 9 de Agosto e que poderão estar associadas a incêndios que ocorreram perto do distrito do Porto. Na época estival os incêndios florestais usualmente representam uma fonte intermitente de BC, que possivelmente explicam as elevadas concentrações pontuais observadas no Verão.

Padrão de variação diário

De maneira a podermos observar os padrões de variação diária da concentração de BC fez-se uma análise de dias típicos em diferentes períodos do ano e que se encontram representados na Figura 18.

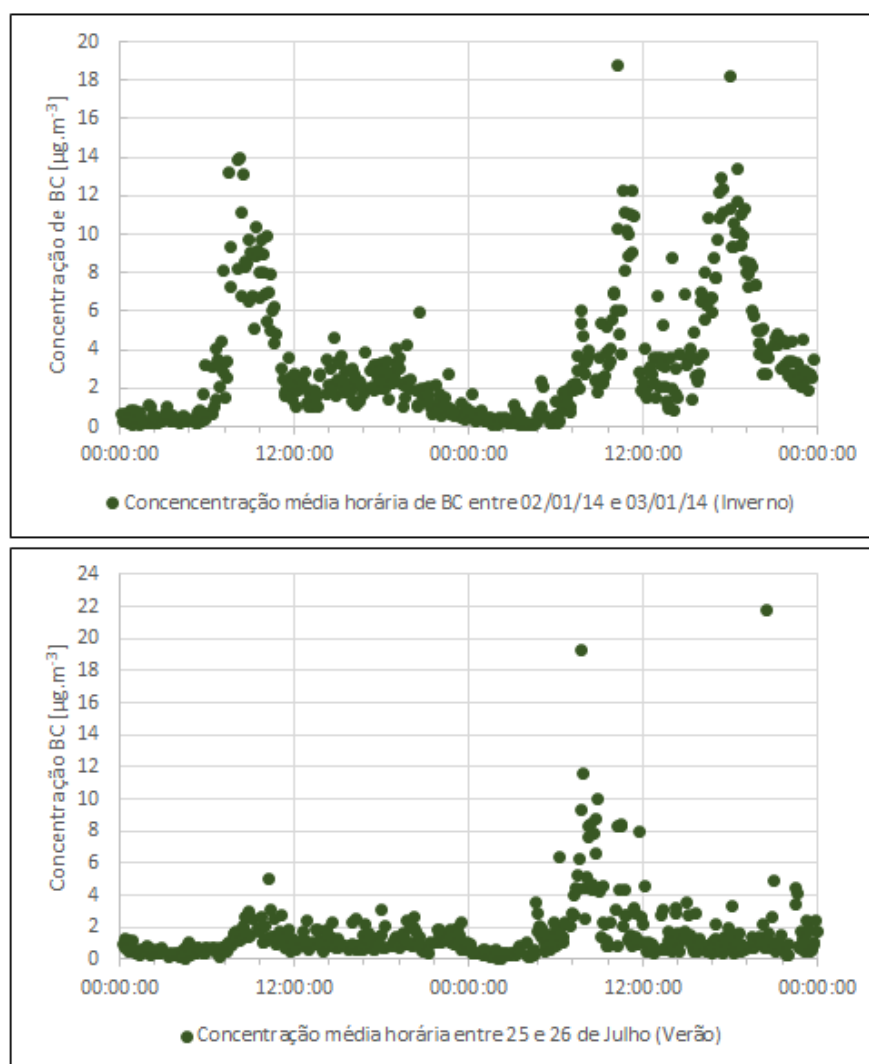


Figura 18 - Variação da concentração média horária de BC nas várias estações do ano

Na Figura 18 encontra-se representada a variação da concentração média de BC ao longo de períodos de 48h nos períodos de Inverno e Verão. No Inverno é frequente observar-se a ocorrência de dois picos de concentração bem pronunciados, um entre as 8-9h da manhã e outro ao fim da tarde entre as 18-20h quer para o PM_{10} quer para o BC. Estes picos têm explicação por um lado no padrão de intensidade de tráfego e por outro na potenciação de acumulação devido à menor capacidade de diluição da atmosfera. O peso da concentração de BC ao fim do dia tende a ser mais largo do que o da manhã, o qual também pode estar influenciado pelo contributo das emissões resultantes da queima de biomassa. Normalmente é ao cair da noite e no regresso da população às suas habitações que a

combustão doméstica se intensifica e consequentemente há aumento de emissões. Já no período de Verão, o pico de trânsito do fim de tarde não encontra paralelismo tão acentuado com as concentrações de PM_{10} e BC. Este comportamento pode ser explicado pelas melhores condições de dispersão nesta época do ano, com dias mais longos e com a ocorrência de inversões térmicas mais tardias. Nos exemplos apresentados também é possível observar que no período de almoço ocorrem concentrações elevadas de BC esporádicas, as quais se podem explicar pelo congestionamento de trânsito neste período do dia. Este fenómeno ocorre tanto no Inverno como no Verão. Em dias de precipitação os padrões de variação de concentração de BC e PM_{10} encontram-se “disfarçados”, devido ao efeito da lavagem resultante da ação da chuva.

Em termos médios sazonais os padrões de variação diária das concentrações de BC mantêm-se mas a amplitude de variação de concentração é menor. (Figura 18).

Na Figura 19 encontram-se representados os valores médios das concentrações horárias nas diferentes estações do ano. Foram utilizados os mesmos critérios para a seleção dos meses de cada estação representada que já existem nas Figuras 14, 15, 16 e 17.

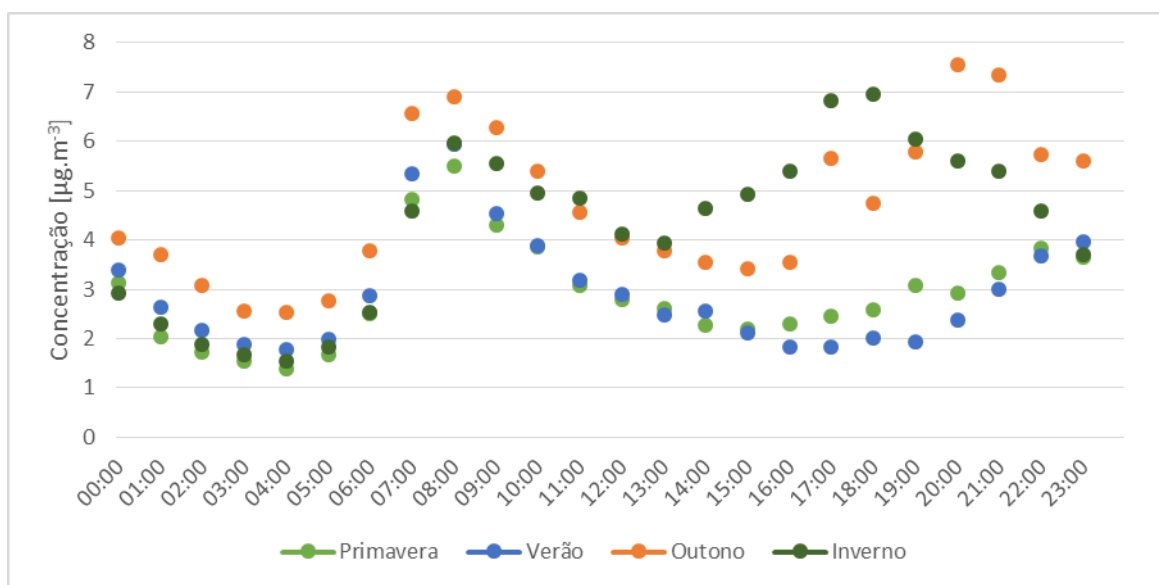


Figura 19 - Variação da concentração de BC por hora e por estação do ano

Ao fazermos a análise da Figura 19, verifica-se que durante a Primavera e o Verão o comportamento da concentração de BC é muito semelhante, apresentando dois períodos

com concentrações mais elevadas (entre as 07h:00 e as 09h:00; e entre as 20h:00 e as 22h:00) os quais correspondem aos períodos em que há maior tráfego rodoviário (de manhã, quando a população vai trabalhar e/ou estudar e ao final do dia quando as pessoas retornam a casa). O pico elevado entre as 07h:00 e as 09h:00 e que se encontra representado em todas as estações do ano pode também ser explicado pelo fato de naquele horário existir menor dispersão de poluentes e o ar atmosférico encontrar-se estagnado e por isso mesmo haver um aumento mais significativo da concentração desta fração carbonosa do que ao fim da tarde. Em outros estudos já realizados também se verificou o aumento da concentração desta fração do aerossol durante este intervalo de tempo (Allen *et al.*, 1999; Feng *et al.*, 2014; Pereira *et al.*, 2012). Após este pico da manhã, existe diminuição da concentração de BC e que pode ser explicado pelo aumento de temperatura (turbulência térmica) e de altura de mistura, juntamente com a diminuição do tráfego rodoviário.

Seria de esperar que fosse no Inverno que existiriam valores de concentração de BC mais elevados, uma vez que é uma estação em que a representatividade da queima de biomassa através do aquecimento doméstico aumenta consideravelmente. Porém, não é o que acontece, sendo durante o Outono que se registam valores mais elevados de BC. Contrariamente ao comportamento semelhante das duas estações acima mencionadas, as estações mais frias do ano (Outono e Inverno) não apresentam essa mesma conformidade. Ao observarmos a Figura 19, verifica-se que durante o Inverno as maiores concentrações de BC registam-se durante as 17h:00 e as 18:00, enquanto no Outono os valores mais elevados ocorreram num período mais tardio, entre as 20:00 e as 21:00. De acordo com o Anexo 1, não houve registo de ocorrências de incêndios no distrito do Porto nas datas em que se observaram valores anómalos de BC. Porém, estes valores podem ser influenciados por outros incêndios que ocorreram em outros distritos e que através de correntes existentes e mesmo da dispersão atmosférica influenciaram a concentração de BC. Outro fator que pode ter contribuído para as concentrações de BC observadas pode ser o transporte de poluentes de origem industrial ou de queima de resíduos existentes na área.

Variação dia de trabalho/fim-de-semana

De forma a obtermos com maior exatidão, quais são as fontes acima mencionadas que apresentam maior influência na concentração de BC, procedeu-se a uma análise comparativa à variação da concentração de BC durante os fins-de-semana e a semana e que se encontra representada na Figura 20.

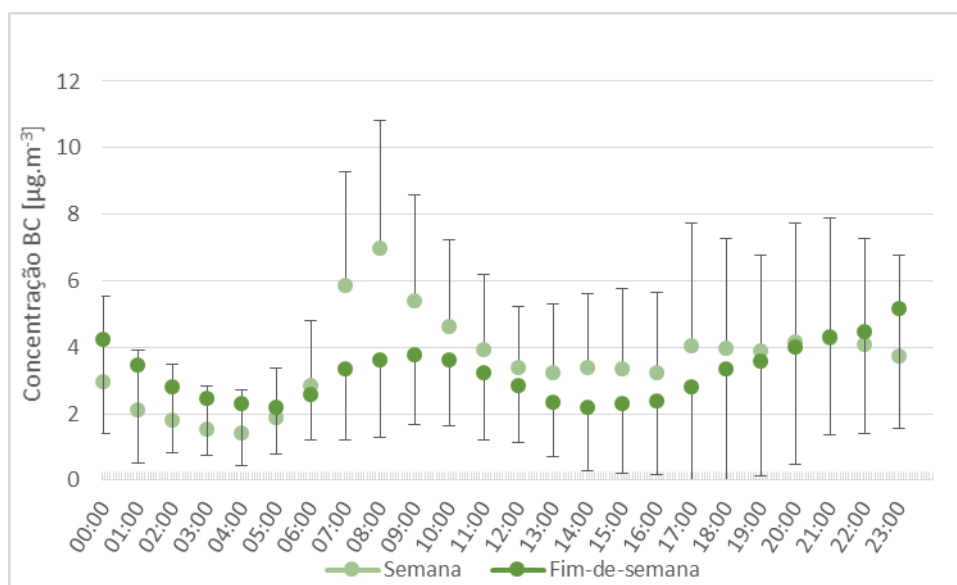


Figura 20 - Variação horária de BC ao fim-de-semana e durante dias úteis

Através da análise da Figura 20 verifica-se que quer durante a semana quer aos fins-de-semana existem os dois picos de concentração de BC (entre as 08h:00 e as 10:00 e entre as 20h:00 e as 22h:00) ao longo do dia; estes dois picos são coincidentes com o que se observou nas Figuras 18 e 19. Apesar de ambos os períodos apresentarem um comportamento semelhante verifica-se que à semana entre as 07h:00 e 09h:00, obtêm-se valores de concentrações muito mais elevados do que os que se verificaram durante os fins-de-semana, o que será explicado pelo peso que o tráfego rodoviário tem, uma vez que é durante esse período que grande parte da população se desloca para o seu local de trabalho ou estudo e para isso recorre a vários tipos transporte rodoviário (automóvel, autocarros, entre outros), encontrando-se também relacionado com as condições atmosféricas típicas deste período do dia (baixa dispersão de poluentes decorrente da baixa altura de mistura). Tal como já havia sido referido na interpretação das figuras anteriores

os resultados obtidos vão ao encontro de outros estudos já efetuados em diferentes cidades (Lough *et al.*, 2006; Vodička *et al.*, 2013) que demonstram a influência de determinadas atividades antropogénicas (nomeadamente o tráfego automóvel), bem como das condições meteorológicas, na variação da concentração dos compostos do aerossol carbonoso. É também perceptível que ao fim de semana o segundo pico de concentração ocorre a uma hora mais tardia do que acontece durante a semana, fenómeno esse que pode ser explicado por não existir o retorno do trabalho ao final do dia e por existir uma fração de população que tem por hábito sair à noite ao fim-de-semana; aliás, esta última justificação é bem patente na variação da concentração de BC no período entre a 00h:00 e as 04h:00 (sextas e sábados) e em que as concentrações são superiores às registadas durante a semana no mesmo período. Apesar de existir uma diferença considerável de concentração de BC no pico da manhã entre os dias de semana e os fins-de-semana, as concentrações médias diárias entre estes dois períodos, dias úteis e fim-de-semana, eram bastante semelhantes, tendo-se obtido uma concentração média de BC de $3.59 \pm 0.22 \mu\text{g.m}^{-3}$ durante a semana e de $3.22 \pm 0.70 \mu\text{g.m}^{-3}$ durante o fim-de-semana.

4.2. Fração carbonosa – Fina ($\text{PM}_{2.5}$), Grosseira ($\text{PM}_{2.5-10}$) e PM_{10} (Fina + Grosseira)

Ao longo do ano 2013 procedeu-se igualmente à recolha de material particulado PM_{10} para quantificação da fração carbonosa do aerossol através de um amostrador de alto caudal que possuía dois pratos de impacção e que permitia recolher diferenciadamente o material particulado nas frações fina ($\text{PM}_{2.5}$) e grosseira ($\text{PM}_{2.5-10}$). Após a recolha do material particulado em filtros de quartzo procedeu-se primeiramente à determinação da concentração das duas frações através do método gravimétrico. Na Figura 21 encontra-se representada a variação das concentrações de $\text{PM}_{2.5}$ e de $\text{PM}_{2.5-10}$ durante todo o período de amostragem.

Ao analisar a Figura 21 verifica-se que a fração grosseira apresenta concentrações médias diárias muito inferiores às registadas na fração fina. É também possível constatar que as $\text{PM}_{2.5}$ são o grupo de material particulado que tem mais representatividade nas PM_{10} relativamente às $\text{PM}_{2.5-10}$ (a fração fina representa em média cerca de 85 % das PM_{10} enquanto a fração grosseira representa apenas 15 %).

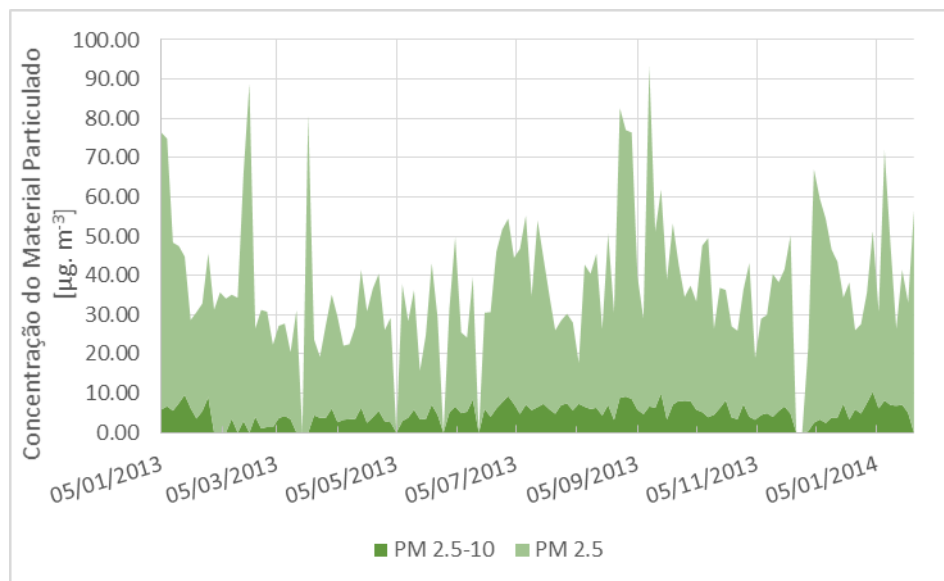


Figura 21 - Variação de PM_{2.5} e PM_{2.5-10} durante todo o período de amostragem

Em termos de concentrações médias de PM_{2.5} e de PM_{2.5-10} durante o ano de amostragem os valores médios obtidos foram respetivamente de $34.69 \pm 15.16 \mu\text{g.m}^{-3}$ e de $5.40 \pm 2.05 \mu\text{g.m}^{-3}$; os resultados encontrados por PM_{2.5} são muito superiores ao Valor Limite (VL) estabelecido no DL n.º 102/2010 de 23 de Setembro (VL=25 $\mu\text{g.m}^{-3}$) e que tem de ser cumprido até 1 de Janeiro de 2015.

Na Figura 22 apresenta-se a correlação existente entre PM_{2.5} e PM₁₀ durante o período de amostragem.

A partir dos dados de concentração de PM_{2.5} e PM₁₀ foi possível estimar por regressão linear o contributo da fração fina para a concentração de PM₁₀. De acordo com a informação contida na Figura 22 a fração fina representa 0.88 da concentração de PM₁₀ no aerossol colhido na estação urbana de tráfego Sá Carneiro, Porto.

No anexo 2 encontra-se informação complementar sobre a concentração de PM₁₀ e de PM_{2.5} e suas correlações obtidos igualmente pelo método gravimétrico mas com amostragem em filtros de teflon.

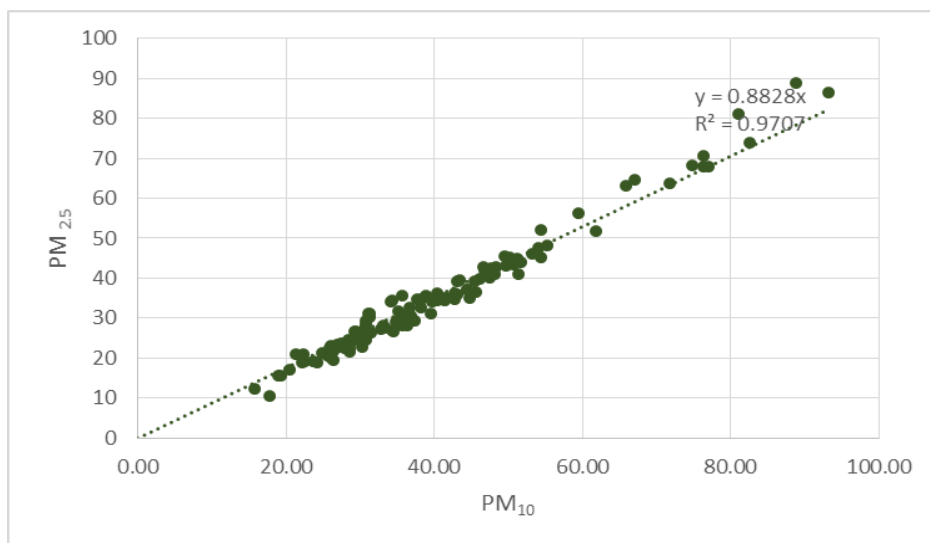


Figura 22 - Correlação entre PM_{10} E $PM_{2.5}$

Atendendo ao fato de que no presente estudo foram utilizadas duas técnicas de amostragem/ medição de PM_{10} diferentes, o método de atenuação β e o método gravimétrico (ambos usados para complementar a interpretação do conjunto de dados de BC (aetalômetro) e dos dados de OC/EC/TC adquiridos pelo método termo-ótico) representou-se a correlação existente entre eles. Na Figura 23 encontram-se representados os pares de valores e os parâmetros de regressão entre ambos.

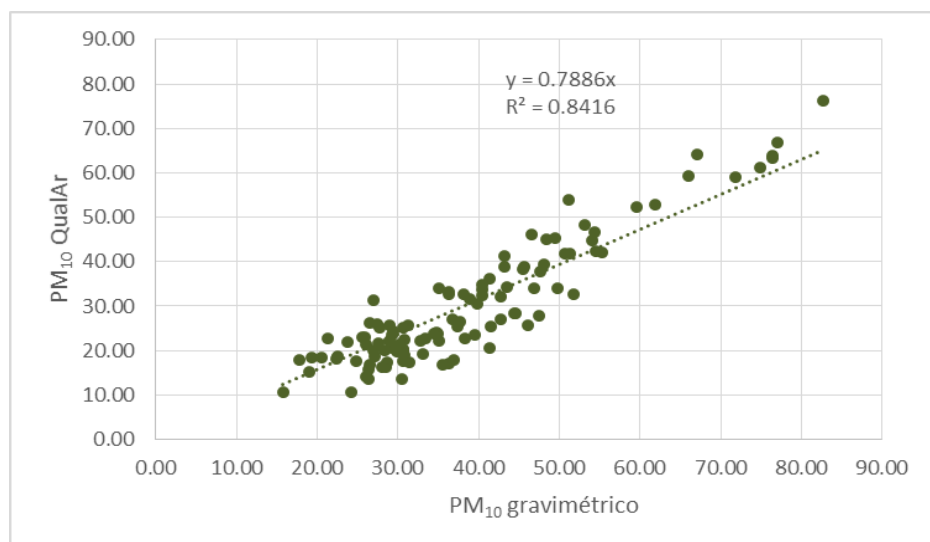


Figura 23 - Correlação entre PM_{10} retirado do QualAr e o PM_{10} gravimétrico proveniente dos filtros de Quartzo

Como se pode constatar, as concentrações pelos dois métodos apresentam boa correlação, embora o método de atenuação β apresente em média concentrações de 21% mais baixas do que o método gravimétrico. Também se constata que apesar do coeficiente de regressão ser elevado, o que atesta a correlação entre as técnicas de medição, existe uma variabilidade relativamente elevada, a qual pode ser explicada pelo fato da concentração de PM_{10} pelo método gravimétrico ser obtida pela soma das concentrações da fração fina e grosseira o que amplia a incerteza na quantificação de PM_{10} .

4.2.1 Fração Grosseira

Conforme já foi referido anteriormente, durante o ano de 2013 procedeu-se à amostragem das duas frações do aerossol carbonoso. Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para a fração grosseira do aerossol ($PM_{2.5-10}$) e que irão diferir dos da fração fina, uma vez que na maioria das amostras não foi possível proceder à quantificação dos vários grupos do aerossol carbonoso (TC, EC e OC) tendo-se obtido resultados fiáveis apenas de carbono total. Na Figura 22 encontra-se representada a variação anual de TC presente na fração grosseira.

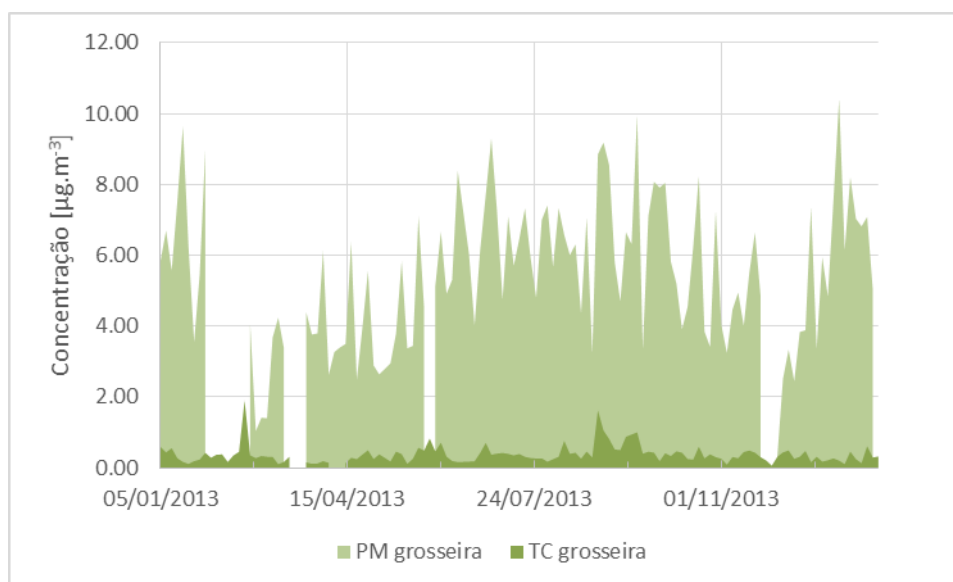


Figura 24 - Variação de TC e $PM_{2.5-10}$ durante o período de amostragem

Da análise da Figura 24, podemos constatar que a variação da concentração de TC mantém-se relativamente constante durante o ano de amostragem, com exceção dum período entre finais de Julho e finais de Agosto em que há um ligeiro aumento da concentração, o que poderá estar relacionado com o aumento de incêndios nesta época; Por outro lado, a concentração da fração grosseira apresenta bastantes variações durante todo o ano de 2013. A concentração de TC durante o ano nunca ultrapassa os $2.0 \mu\text{g.m}^{-3}$, enquanto a concentração de $\text{PM}_{2.5-10}$ atinge concentrações na ordem dos $12.0 \mu\text{g.m}^{-3}$. As estações que apresentam concentrações médias diárias mais elevadas na fração grosseira são o Verão e o Outono ($x = 0.42 \mu\text{g.m}^{-3}$) apesar do valor máximo de TC durante todo o período de amostragem ter-se registado no Inverno ($\text{máx} = 1.9 \mu\text{g.m}^{-3}$). Convém também referir que o TC corresponde a uma parte muito pequena da fração grosseira representando em média cerca de 8% de $\text{PM}_{2.5-10}$.

4.2.2 Fração Fina

4.2.2.1 TC, OC e EC

Na Figura 25 encontra-se representada a variação da concentração de Carbono Total obtido para todo o período experimental na fração fina do aerossol e de $\text{PM}_{2.5}$ determinado gravimetricamente.

Ao analisar a Figura 25 podemos constatar que o TC representa uma fração significativa da fração fina, mais concretamente cerca de 31% existindo porém períodos em que representa mais de metade das $\text{PM}_{2.5}$. A concentração média diária de TC durante o período de amostragem foi de $6.32 \pm 4.94 \mu\text{g.m}^{-3}$ e a de $\text{PM}_{2.5}$ foi de $34.69 \pm 15.16 \mu\text{g.m}^{-3}$.

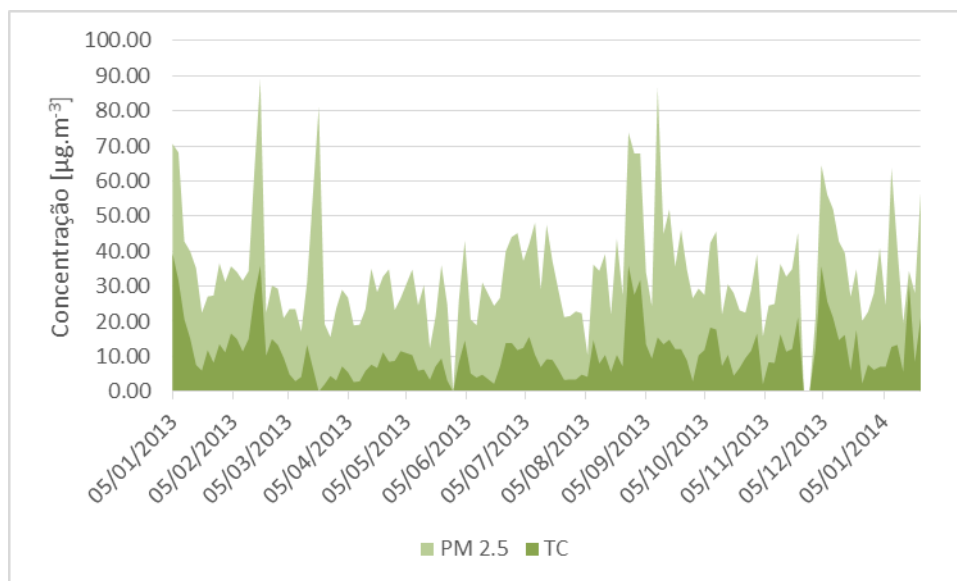


Figura 25 - Variação de PM_{2.5} e TC durante o período de amostragem

Na Figura 26 representam-se as concentrações de EC e OC durante o período de amostragem bem como a variação da razão OC/EC.

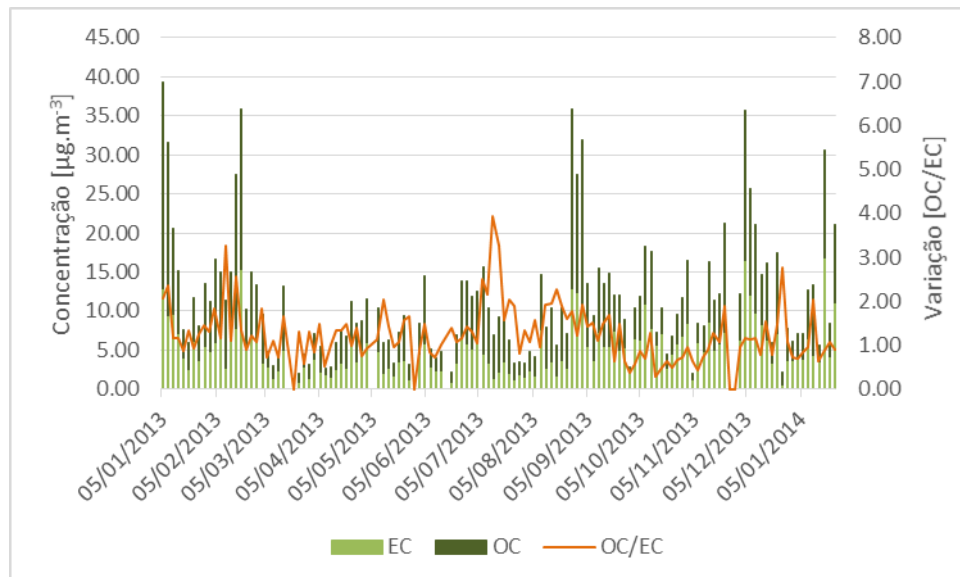


Figura 26 - Variação de EC e OC durante o período de amostragem da fração fina.

Ao analisarmos a Figura 26 verifica-se que a concentração de EC e OC varia muito, existindo alturas em que a concentração de OC é muito superior à de EC e alturas em que as concentrações destas frações se encontram mais equilibradas. A concentração média de

OC é de $6.32 \pm 4.94 \mu\text{g.m}^{-3}$ enquanto a de EC é de $5.13 \pm 3.25 \mu\text{g.m}^{-3}$. A razão de OC/EC pode servir como indicador do tipo de fontes e a sua origem associadas à emissão de EC e OC. A razão OC/EC mais elevada registou-se no período compreendido entre 07 e 22 de Julho de 2013 (o valor máximo registado foi de 3.95) e estes resultados elevados indiciam que durante esta estação do ano (Verão) a formação de OC secundário poderá ser significativa.

De modo a estimar a fração de carbono orgânico secundário (OC_{secundário}) presente nas amostras recorreu-se ao método do EC traçador (descrito no capítulo 2 da dissertação).

Inicialmente, representou-se a correlação existente entre EC e OC determinados experimentalmente e, posteriormente, dividiu-se esta correlação por 2 alturas do ano (uma relativa ao período de Inverno, em que há queima de biomassa para aquecimento doméstico e a outra envolvendo os restantes meses que não apresentam registos da mesma fonte) uma vez que os contributos das fontes de OC e EC variam consoante a sazonalidade e existem dados que provam que a razão OC/EC varia com o tipo de fonte (Pio *et al.*, 2011). Após ter sido feita a subdivisão procedeu-se à seleção dos valores mínimos de cada período, para posteriormente determinarmos o r mínimo. O r mínimo para o período em que há aquecimento doméstico foi de 0.7 enquanto para o restante período foi de 0.3 (Na Figura 24 encontram-se representados os gráficos que deram origem à seleção do r mínimo).

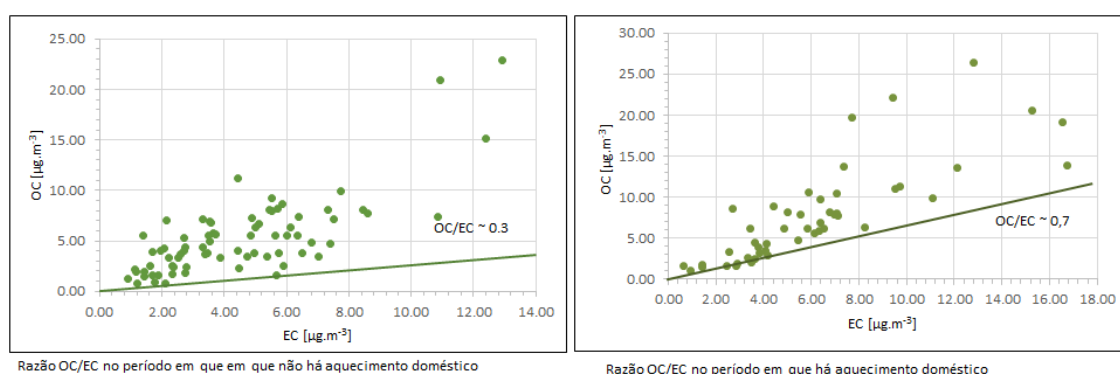


Figura 27 - Razão OC/EC no período sem aquecimento doméstico e no período em que há aquecimento doméstico

O fato da razão mínima de Inverno ser superior à de Verão reforça a hipótese da importância que as emissões provenientes da queima doméstica têm para as concentrações de PM.

Na Figura 28 apresentam-se as diferentes concentrações de TC e a sua distribuição por EC, OC_{primário} e OC_{secundário}.

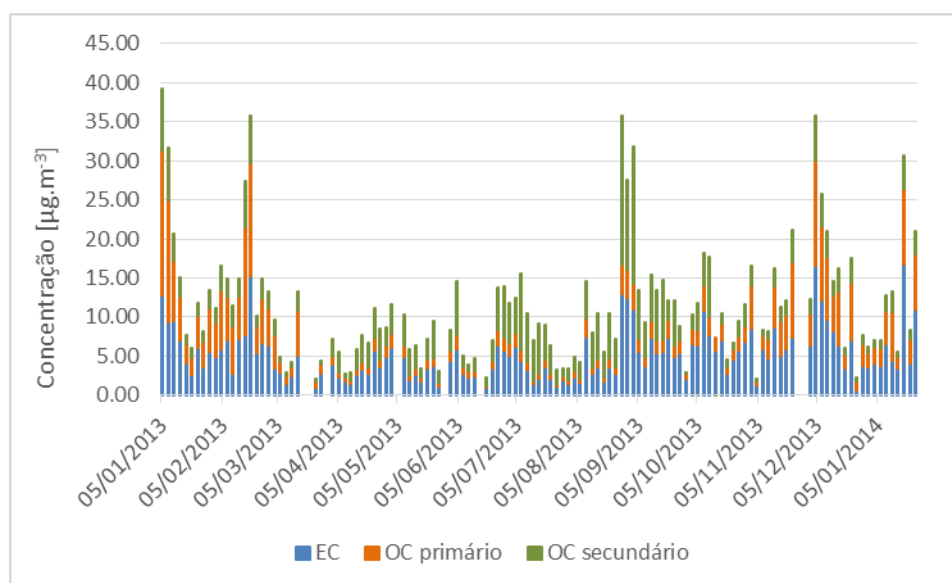


Figura 28 - Variação de EC, OC primário e secundário durante todo o período de amostragem.

De maneira a podermos fazer uma melhor análise da variação de OC secundário e das fontes que apresentam uma maior influência na sua variação, determinou-se a percentagem de cada grupo do aerossol carbonoso no Carbono Total e no PM_{2.5} e que se encontram apresentados na tabela 6.

Tabela 6 – Contribuição média e desvio padrão das diferentes frações de carbono para TC e PM_{2.5}

Período	TC			PM _{2.5}		
	% EC	% OC _{prim}	% OC _{sec}	% EC	% OC _{prim}	% OC _{sec}
Nov- Março	47.0 ± 9.8	37.1 ± 6.9	15.9 ± 3.0	16.4 ± 7.4	19.1 ± 9.0	13.4 ± 6.3
Abril - Outubro	46.3 ± 11.7	13.9 ± 3.5	39.8 ± 15.2	13.1 ± 5.8	15.0 ± 5.7	3.93 ± 1.7

Da análise da Figura 28 e da Tabela 6 podemos verificar que durante o período em que não há aquecimento a percentagem de OC_{sec} no TC é muito superior à do período em que há aquecimento doméstico (e acompanhado do aumento de OC_{sec} ocorre a diminuição do OC_{prim}), o que poderá ser explicado pela maior atividade fotoquímica desta época do ano (temperatura e radiação mais elevadas) que conduz à produção de OC_{sec}. Mesmo no período de Inverno, em que as atividades fotoquímicas não são tão intensas, verifica-se que ainda ocorre formação de OC_{sec} e este fato pode ser explicado com o fato de o Porto ser uma cidade que apresenta no Inverno bastantes dias de sol. Estes resultados vão ao encontro de diversos estudos já realizados (Castro *et al.*, 1999; de la Campa, *et al.*, 2009).

A razão EC/TC permite-nos obter algumas informações acerca das principais fontes que contribuem para o aumento da concentração deste elemento. Assim, apesar da razão EC/TC estar dependente de inúmeros fatores (tipo de análise feita, correção do carbono pirolisado), quanto mais alto for a razão EC/TC maior é a contribuição do tráfego rodoviário, enquanto que quanto menor for a razão EC/TC maior é a contribuição da queima de biomassa e de aerossol secundário. Na Figura 29 encontra-se representada a variação mensal de EC/TC durante todo o período de amostragem.

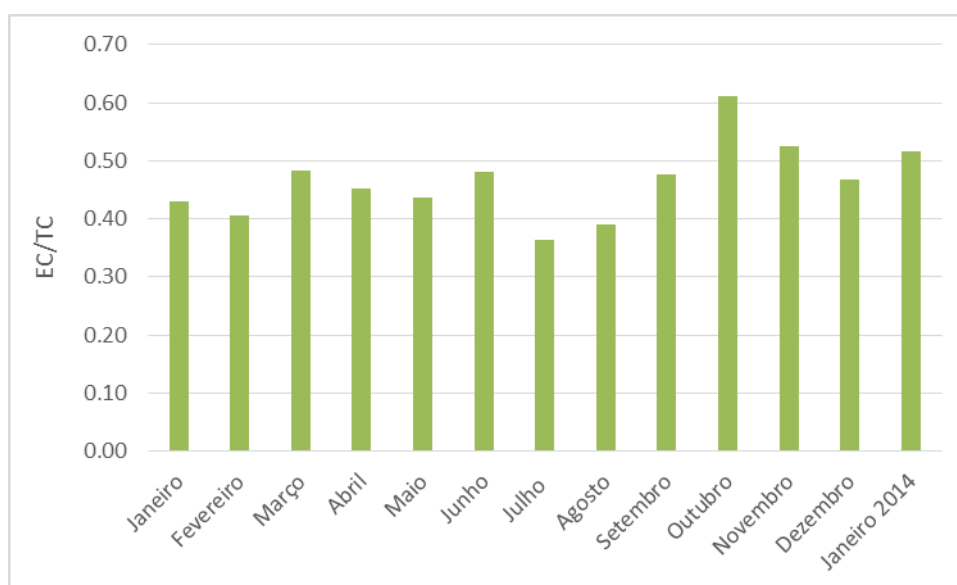


Figura 29 - Variação mensal da razão EC/TC durante o período de amostragem

Analisando a Figura 29 verifica-se que é no mês de Outubro que se registou a razão EC/TC mais elevada e no mês de Julho que se obteve a razão mais baixa. Pode-se também observar que as razões são mais elevadas no período da Primavera (Março, Abril e Maio) e do Outono (Setembro, Outubro e Novembro) o que está de acordo com o expectável, uma vez que nestas estações não existirá, nem o contributo do aquecimento doméstico, característico do Inverno, nem uma actividade fotoquímica tão intensa como nos meses de Verão.

Nos meses de Verão, Julho e Agosto observa-se o menor rácio EC/TC o que pode também estar relacionado com o aumento da fonte de poeiras devido à maior secura nesta época.

No Anexo 3 encontram-se os resultados da razão EC/TC de todos os dias do período de amostragem.

As principais fontes de aerossol carbonoso no Inverno serão o tráfego automóvel (EC) e o aquecimento doméstico (EC e OC). No verão, a situação é diferente para um dos grupos, uma vez que as principais fontes de OC são os aerossóis orgânicos secundários enquanto a principal fonte de EC é na mesma o tráfego automóvel. As concentrações de aerossol carbonoso são superiores no Inverno relativamente às outras estações do ano. Este facto deve-se em parte à fraca mistura vertical assim como a um aumento de emissões primárias. As alterações existentes ao longo de um dia da camada limite irão provocar alterações na concentração dos elementos do aerossol carbonoso (EC e OC). A concentração de OC é mais baixa durante a manhã devido à boa mistura das camadas atmosféricas existente ao longo do dia (Vodička, *et al.*, 2013).

4.2.3. PM₁₀

Na Figura 30 encontra-se representada a variação de PM₁₀ determinada a partir da fração fina e grosseira bem como a respetiva quantificação de cada um dos grupos do aerossol carbonoso (TC, OC e EC) no material particulado com diâmetro inferior a 10µm. A quantificação de PM₁₀ é proveniente do somatório da fração fina e da grosseira porém na determinação de EC e OC presente no material particulado com diâmetro entre os 2.5 e os 10 µm não foi quase nunca possível quantificar OC e EC tendo-se apenas obtido resultados “válidos” para TC. A impossibilidade de quantificação deve-se ao fato de as concentrações

serem muito reduzidas e por isso a separação de cada uma é difícil de contabilizar podendo ocorrer erros na separação das frações.

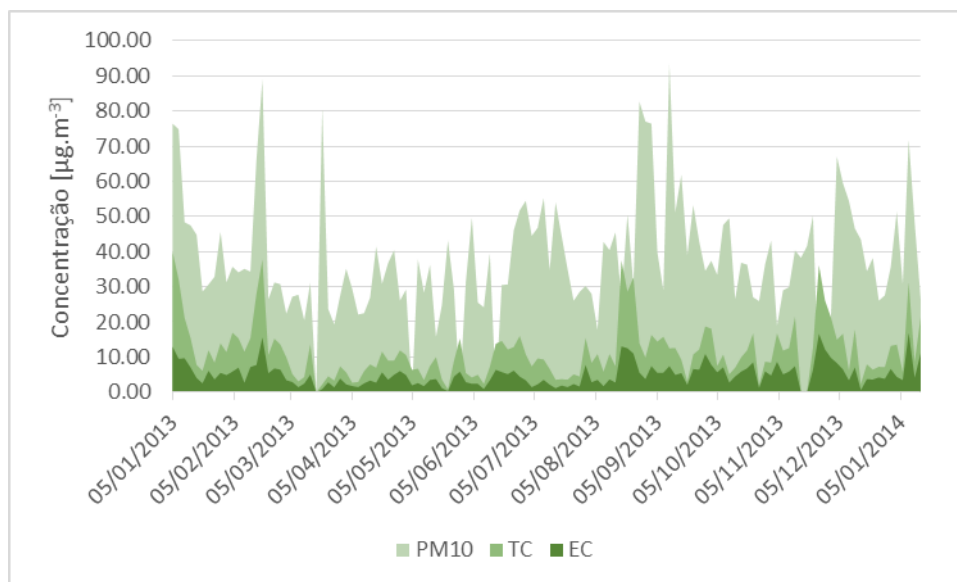


Figura 30 - Variação de PM₁₀, TC e EC durante o período de amostragem

Ao analisarmos a Figura podemos constatar que a concentração média de PM₁₀ é de cerca de 40 µg.m⁻³, mas que existem períodos em que as concentrações registadas atingem valores muito superiores ao valor médio anual. Os períodos em que se observaram concentrações mais elevadas foram entre 16 e 19 de Fevereiro e entre 25 de Agosto e 10 de Setembro. Estes valores elevados registados em dois períodos diferentes apresentam também fontes diferentes. As concentrações elevadas registadas no período do Verão devem-se ao fato de terem ocorrido inúmeros incêndios no distrito do Porto no período indicado (no Anexo 1 encontram-se presentes os incêndios registados em Portugal Continental, em 2013).

De modo análogo ao apresentado para PM_{2.5}, encontra-se na Tabela 7 informação relativa ao contributo das frações carbonosas para PM₁₀ e a razão OC/EC.

Tabela 7 - Percentagem de cada fração do aerossol carbono nas PM₁₀ e razão OC/EC

	PM ₁₀			
	%EC	%OC	%TC	OC/EC
Global	13.38	16.88	30.25	1.89
Inverno	14.84	18.37	33.21	2.57
Verão	12.26	15.74	27.99	1.37

Ao observarmos a Tabela 7 verifica-se que o TC apresenta a contribuição mais significativa de PM₁₀ e que o OC e EC têm contribuições maiores para as PM no Inverno. A razão OC/EC é maior no período de Inverno, o que poderá estar relacionado com as emissões provenientes da queima de biomassa.

Em relação à concentração média de PM₁₀ ($C=38.49 \pm 16.85 \mu\text{g.m}^{-3}$), obtida através do método gravimétrico, verifica-se que esta se encontra próximo do valor limite presente no DL n°102/2008 de 23 de Setembro, com 24 dias de excedências em 131 amostras.

O resultado obtido para a concentração média está de acordo com os valores de concentração ($28 - 37 \mu\text{g.m}^{-3}$) obtidos em outros estudos realizados em diversos países europeus (Pio *et al.*, 2007; Putaud *et al.*, 2004).

Em relação aos dados do QualAr, para o ano 2013 a concentração média anual foi de $23.6 \pm 10.3 \mu\text{g.m}^{-3}$ e o número de excedências anual foi de 10 (máx: 35).

Atendendo ao fato de que as concentrações medidas pelo método de atenuação β representam apenas 78 % das obtidas pelo método gravimétrico, é espectável que o cenário referido pela QualAr seja ainda um pouco pior.

4.3 Comparação entre o Método Termo – Ótico do DAO e EUSAAR

Para ser possível comparar os diferentes protocolos de temperatura foi necessário fazer a análise de amostras recolhidas durante o mesmo período de amostragem e na mesma estação. Os resultados obtidos a partir da análise do método termo-ótico do DAO encontram-se disponíveis no Anexo 3, enquanto os resultados obtidos pelo mesmo método mas com o protocolo de temperatura do EUSAAR encontram-se no Anexo 4. Esta análise

teve por base apenas 1/3 das amostras totais colhidas no âmbito do projeto AIRUSE. Das 131 amostras existentes foram selecionadas 48 amostras distribuídas mais ou menos regularmente ao longo do ano e que representam um espectro alargado de concentrações.

Na Figura 31 encontram-se representados os valores médios de cada fração do aerossol carbonoso que foram determinados a partir de cada um dos protocolos de temperatura utilizados.

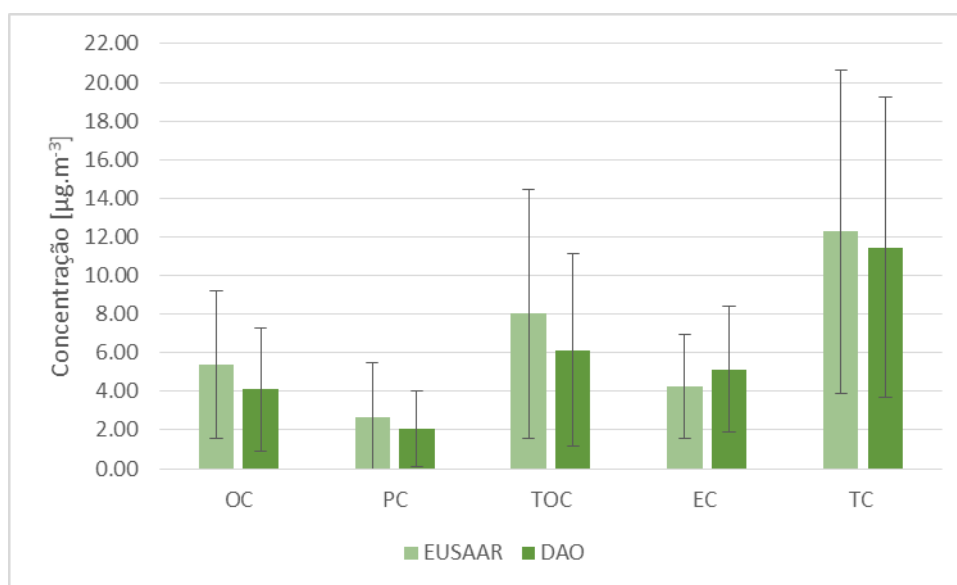


Figura 31 - Valores médios de cada fração do material carbonoso determinado através dos protocolos de temperatura do DAO e do EUSAAR

Através da análise da Figura 31 podemos verificar que com o protocolo de temperatura EUSAAR obtiveram-se concentrações médias superiores de quase todos os componentes do aerossol carbonoso, com exceção do carbono elementar. Estes resultados podem ter como justificação o fato da análise ter sido feita em períodos distintos estando as amostras sujeitas a tempo de armazenamento diferentes. É também facilmente perceptível que ambos os métodos apresentam desvios médios muito elevados, o que pode ser justificado com o facto de as amostras não terem sido recolhidas nem analisadas ao mesmo tempo e por isso mesmo apresentarem resultados tão distintos entre si.

Para ser possível realizar uma comparação o mais precisa possível, correlacionaram-se os resultados obtidos com cada protocolo e para cada elemento do aerossol carbonoso e que se encontram disponíveis na Figura 32, 33 e 34.

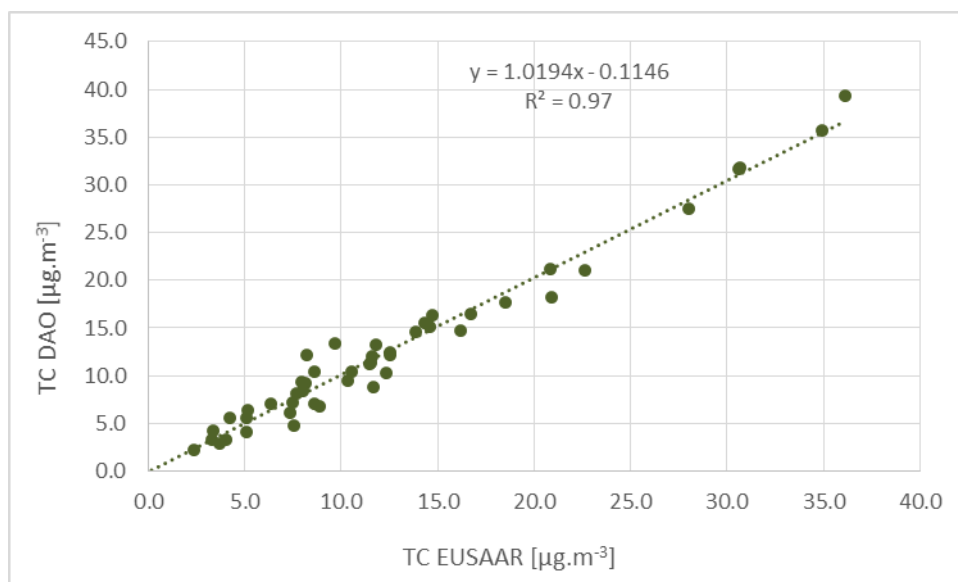


Figura 32 - Correlação de TC pelo método DAO e EUSAAR

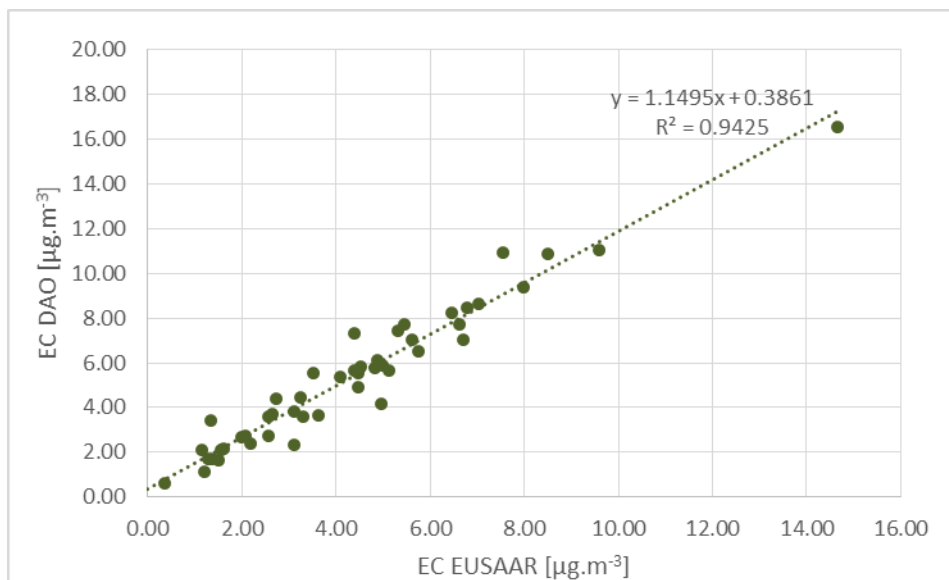


Figura 33 - Correlação de EC pelo método DAO e EUSAAR

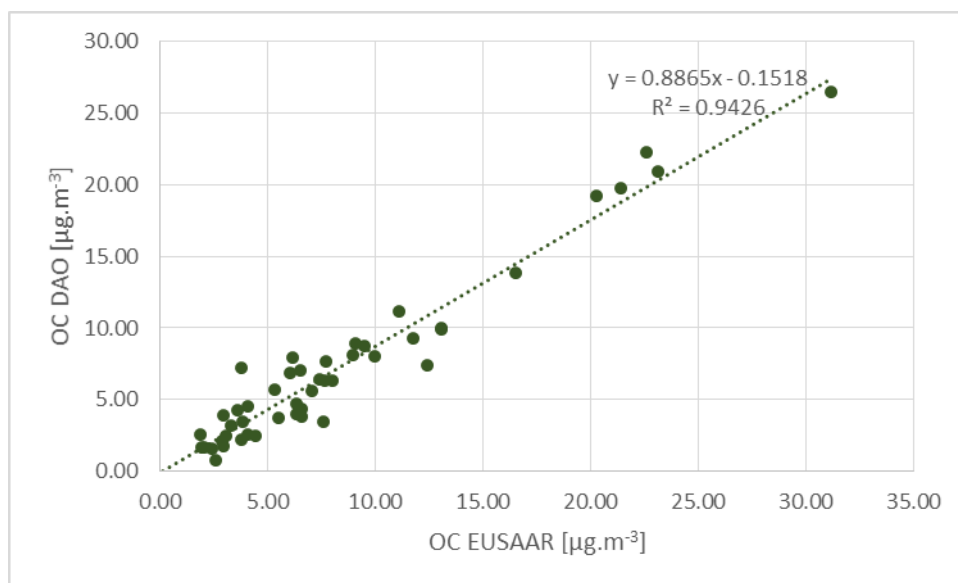


Figura 34 - Correlação OC pelo método EUSAAR e DAO

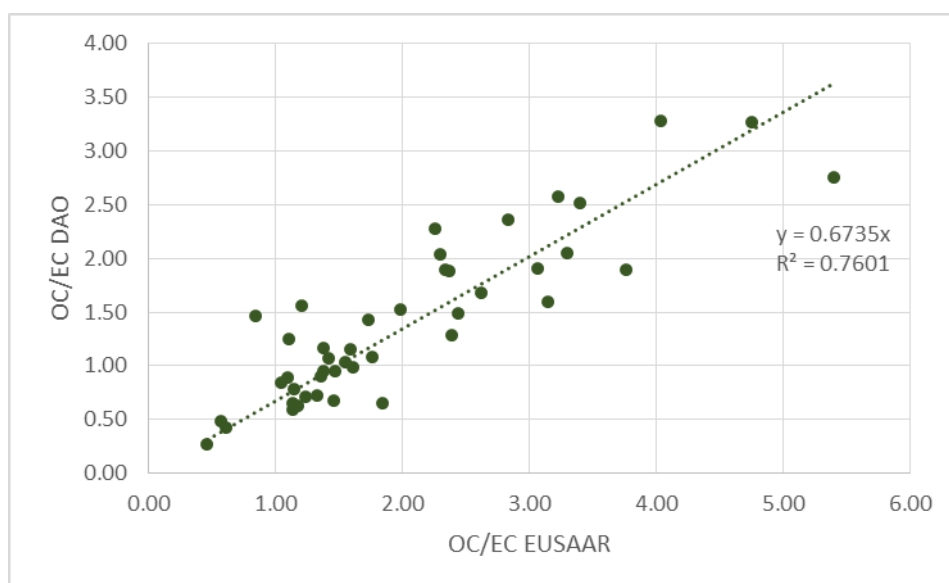


Figura 35 - Correlação entre OC/EC pelo método EUSAAR e DAO

Por forma a analisar os dois métodos na globalidade procedeu-se à análise conjunta das relações estabelecidas entre os dois protocolos de temperatura para os três grupos principais do aerossol carbonoso. Analisando as Figuras 32, 33 e 34 verifica-se que em todas as frações se obtiveram boas correlações entre o método DAO e o método EUSAAR ($R^2 > 0.90$). Em relação às concentrações de OC, EC e TC verifica-se que no caso do TC e

do EC existe sobrestimação da concentração pelo método do DAO em relação ao método EUSAAR (resultados já verificados na Figura 31) enquanto para o OC verifica-se o oposto, ou seja, a subestimação da concentração de OC determinada pelo método DAO relativamente à determinada pelo método EUSAAR.

Ao analisarmos a Figura 32 verifica-se que a correlação entre ambos os métodos é muito boa ($R^2=0.97$) apesar de não ter sido feita a análise com os dois protocolos em paralelo (eliminação do fator tempo). Em relação ao TC verifica-se que as concentrações medidas pelo pelo método do DAO são cerca de 19% superiores às determinadas pelo método EUSAAR.

Na Figura 33, relativa à correlação da concentração de EC pelos dois métodos, também se verifica que existe uma correlação elevada ($R^2= 0.94$) mas não tão elevada como para o TC e, tal como tinha acontecido com o TC, existe uma sobrestimação de EC determinado pelo DAO em relação ao determinado pelo método EUSAAR (cerca de 14%). Já na Figura 34, em que se encontra a correlação de OC pelos dois métodos, e apesar de se obter uma correlação igualmente boa ($R^2= 0.94$) obteve-se uma subestimação das concentrações de OC determinadas pelo método DAO em relação às obtidas através do método EUSAAR.

Em relação à Figura 35, que ilustra uma vez mais a razão entre os dois métodos para o rácio OC/EC, os resultados obtidos apresentam uma correlação mais baixa ($R^2= 0.76$) e que pode ter como explicação, a maior variabilidade que ocorre na quantificação de cada uma das frações do aerossol carbonoso. Ao proceder a análise individual verifica-se que a razão entre OC e EC obtida pelo método DAO é inferior relativamente à do método EUSAAR.

Apesar das análises dos dois métodos não terem sido realizadas em paralelo, obtiveram-se resultados muito satisfatórios, uma vez que as razões entre os métodos foram elevadas, resultados que podem ser explicados com o fato de ter sido usado sempre o mesmo analisador termo-ótico e também por ter sido sempre o mesmo indivíduo a realizar a análise. Se a análise dos dois métodos tivesse sido feita em paralelo, os resultados apresentados relativos à razão entre ambos poderiam ainda ser melhores, pois as potenciais interferências decorrentes do fator tempo de armazenamento e condições ambientais durante o manuseamento do filtro seriam minimizadas.

4.3.1. Correlação entre os três métodos utilizados: Aetalómetro, Método Termo-Ótico do DAO e EUSAAR

Ao longo da dissertação demonstrou-se que existem vários métodos para determinar as várias frações utilizadas. Dos dois métodos utilizados (o aetalómetro e o termo-ótico) a comparação entre ambos apenas permite relacionar uma fração do aerossol (BC/EC) e por isso na Figura 36 encontra-se representada a correlação entre os métodos.

Através desta figura verifica-se que através do método ótico do aetalómetro há uma sobrestimação da concentração de EC de cerca de 26 % relativamente ao método termo-ótico do DAO. Convém referir que apesar de estarmos a relacionar os dois métodos estes não quantificam exatamente o mesmo constituinte do aerossol carbonoso, enquanto o aetalómetro quantifica o BC (que apresenta propriedades óticas) o método termo-ótico quantifica o EC.

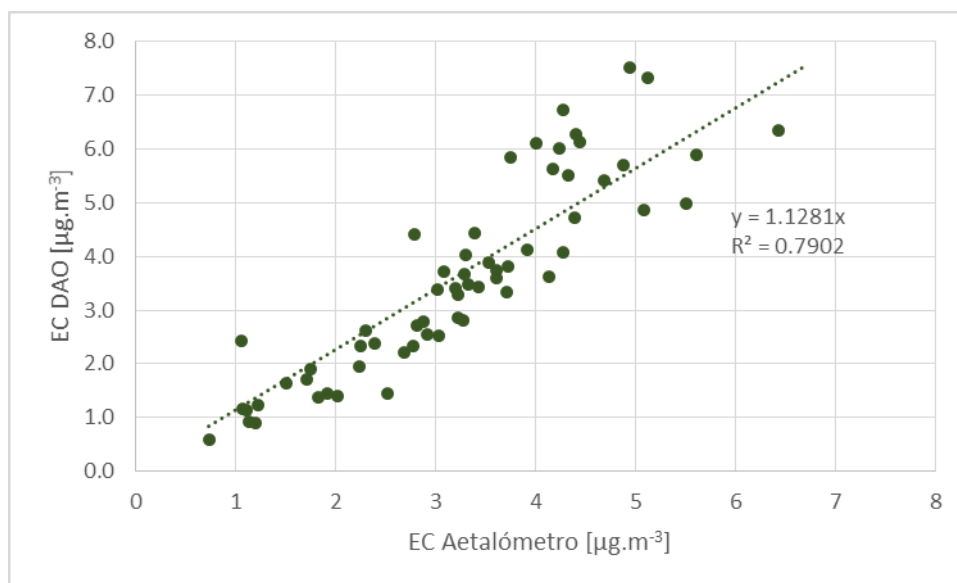


Figura 36 - Correlação de BC/EC pelo aetalómetro e pelo método DAO

Dos três métodos utilizados, apenas é possível fazer comparações entre eles para o EC. Porém, a comparação terá de ser em termos genéricos, uma vez que os dados validados do aetalómetro não coincidem com os dias de amostragem utilizados pelos dois outros métodos. No Anexo 5 encontram-se as concentrações de EC (BC) obtidas através dos três

métodos. É possível observar que existe grande variabilidade dos resultados obtidos pelos três métodos. Por um lado, existem amostras em que pelos três métodos se obtiveram concentrações muito semelhantes, enquanto em outras amostras obtiveram-se valores bastante discrepantes. Convém salientar uma vez mais que as amostragens dos três métodos não foram realizadas em simultâneo e que possivelmente se tivessem sido realizadas durante o mesmo período temporal e com as mesmas condições atmosféricas não teriam havido perdas e os resultados poderiam ser melhores.

5. Conclusão

Durante esta dissertação realizaram-se amostragens e análises de dois dos principais grupos (EC e OC) do aerossol carbonoso na cidade do Porto no período compreendido entre Janeiro de 2013 e Janeiro de 2014, tendo-se para isso recorrido ao método termo-ótico, no qual foram utilizados dois protocolos de temperatura distintos (EUSAAR e DAO). Os dois protocolos utilizados permitiram que fosse feita uma comparação da eficácia de cada um deles na quantificação do TC, OC e EC. Paralelamente, desenvolveu-se também uma amostragem em tempo real (5 em 5 minutos) da concentração de BC utilizando-se para o efeito o aetalómetro (método ótico). Através das amostragens e análises efetuadas com diferentes métodos, tornou-se possível estabelecer padrões de variação temporal destes dois grupos assim como realizar a intercomparação entre os diferentes métodos.

Em relação ao BC, verificou-se que esta fração corresponde a cerca de 10 a 20% da massa das PM_{10} , com concentrações típicas de ambientes urbanos. Em termos de análise por estação, verificou-se que a contribuição das principais fontes deste componente (tráfego e queima de biomassa e de combustíveis fósseis) varia consoante a estação do ano. Relativamente à análise da variação diária de BC verificou-se que a queima de combustíveis fósseis pelos veículos rodoviários é a fonte responsável pelos valores máximos de concentração registados ao longo do dia, apresentando um padrão de variação que acompanha o comportamento do tráfego. Para além das fontes antropogénicas, as condições meteorológicas (temperatura, precipitação, velocidade do vento) afetam significativamente a concentração de BC, assim como as PM_{10} no seu todo.

Em relação às $PM_{2.5}$ e PM_{10} , determinadas gravimetricamente, os resultados obtidos no caso das PM_{10} apresentaram uma concentração média de $38 \mu g.m^{-3}$ para a população de 131 amostras diárias colhidas de Janeiro de 2013 a Janeiro de 2014 o que se aproxima do valor a não exceder em termos de média anual decretada no DL n°102/2010. Valores da mesma ordem têm sido assinalados em várias cidades europeias (Pio *et al.*, 2007).

No caso das $PM_{2.5}$, os resultados obtidos são muito superiores ao VL estabelecido (DL n°102/2010), representando cerca de 85% da concentração de PM_{10} . O VL para o $PM_{2.5}$ impõe a concentração média de $20 \mu g.m^{-3}$ a não ser excedido em termos de média

anual. Face às concentrações registadas nesta estação de Qualidade do Ar é premente a tomada de medidas para a minimização das concentrações deste poluente.

Ao fazer a análise dos principais componentes do aerossol carbonoso (TC, EC e OC) verificou-se que representam uma fração bastante significativa do material particulado na atmosfera. A fração carbonosa representa em média 31 e 30% da concentração mássica de $PM_{2.5}$ e PM_{10} , respetivamente. Em termos da importância relativa dos diferentes componentes da fração carbonosa, o EC chega a representar mais de 50% do carbono total presente na população de partículas com tamanho menor que $2.5\ \mu m$. Por sua vez a fração orgânica, através da aplicação do método EC traçador, e do rácio mínimo OC/EC, apresenta um forte contributo de OC de origem secundária. Estimou-se que no Inverno o OC_{prim} e o OC_{sec} representam 37.1 e 15.9% do TC, enquanto no Verão o contributo de OC_{sec} se torna mais significativo (13.9 e 39.8% de OC_{prim} e de OC_{sec}).

Os rácios médios de OC/EC, quer de $PM_{2.5}$ quer de PM_{10} são característicos de ambientes urbanos, em que o tráfego se apresenta como principal fonte. Contudo, o ligeiro aumento deste rácio no período frio de Inverno aponta a queima de biomassa como outra fonte relevante. De igual modo, no período de Verão também se registaram pontualmente dias em que o rácio OC/EC foi mais elevado e encontrava paralelismo com a ocorrência de incêndios principalmente na Região norte, alguns deles no próprio distrito.

Em relação à intercomparação entre o método do DAO e o EUSAAR obtiveram-se resultados muito satisfatórios uma vez que os métodos são comparáveis e apresentam resultados concordantes entre si. Contudo, o método DAO tende a sobrestimar as concentrações de EC em relação ao método EUSAAR. As correlações individuais obtidas para o TC, EC e OC mostraram que os resultados apresentam boa relação entre si. Apesar dos resultados apresentados serem satisfatórios, se as análises tivessem sido feitas em paralelo e por isso mesmo com as mesmas condições ambientais laboratoriais minimizar-se-iam as interferências que podem ocorrer e que afetam principalmente a fração mais volátil de OC.

Este exercício de intercomparação permitiu reforçar os resultados já obtidos num trabalho anterior realizado também no âmbito de uma tese de mestrado. De acordo com as orientações da Agência Europeia do Ambiente e de modo a harmonizar procedimentos para quantificação do OC e EC que permitam uma melhor comparabilidade de valores de diferentes locais, o método EUSAAR foi adotado como método de referência a ser

aplicado na Rede de Monitorização de Qualidade do Ar Europeia. Por conseguinte, os resultados deste exercício de intercomparação poderão representar uma ferramenta de especial interesse, permitindo a aplicação de fatores de correção e estabelecer uma maior comparabilidade entre dados de diferentes locais obtidos com o método EUSAAR, ou com dados obtidos no passado, seguindo as orientações europeias para quantificação da fracção carbonosa no material particulado a aplicar no futuro.

Bibliografia

Aggarwal, S.; Kawamura, K. - Carbonaceous and inorganic composition in long-range transported aerosols over northern Japan: Implication for aging of water-soluble organic fraction. **Atmospheric Environment**. (2009) 2532–2540.

Allen, G.A.; Lawrence, J.; Koutrakis, P. - Field validation of a semi-continuous method for aerosol black carbon (aethalometer) and temporal patterns of summertime hourly black carbon measurements in southwestern PA **Atmospheric Environment**. (1999) 817–823.

Alves, C.; Pio, C.; Duarte, A. - The organic composition of air particulate matter from rural and urban portuguese areas. **Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere** (1999) 705–709.

Alves, C.; Gomes, J.; Nunes, T.; Duarte, M.; Calvo, A.; Custódio, D.; Pio, C.; Karanasiou, A.; Querol, X. - Size-segregated particulate matter and gaseous emissions from motor vehicles in a road tunnel. **Atmospheric Research**. (2015) 134–144.

Alves, C.; Duarte, A.; Pio, C. - Origem e composição da matéria orgânica presente nos aerossóis atmosféricos. (2001) Tese de doutoramento da Universidade de Aveiro.

Andreae, M.; Gelencsér, A. - Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics** (2006) 3131–3148.

Bae, M.; Schauer, J.; Jeffery, T.; De Minter, T.; Turner, J. - Hourly and Daily Patterns of Particle-Phase Organic and Elemental Carbon Concentrations in the Urban Atmosphere. **Journal of the Air & Waste Management Association**. . (2004) 823–833.

Bond, T.; Doherty, D.; Fahey, D.; Forster, P.; Berntsen, b.; DeAngelo, M. - Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**. (2013) 5380–5552.

Bond, T. - A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. **Journal of Geophysical Research**. (2004).

Brémond, M.; Cachier, H.; Buat - Ménard, P. - Particulate carbon in the Paris region atmosphere. **Environmental Technology Letters**. (1989) 339–346.

Tem Brink, H. - INTERCOMP2000: the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosol. **Atmospheric Environment**. (2004) 6507–6519.

Calvo, A.; Alves, C.; Pont, V.; Vicente, A.M.; Fraile, R. - Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. **Atmospheric Research**. (2013) 1–28.

Cao, J. J.; Wu, F.; Chow, J.C.; Lee, S.C.; Li, Y.; Chen, W.S.; Na, Z.S. - Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China. **Atmospheric Chemistry and Physics** (2005) 3127–3137.

Castro L. M.; Pio,C.; Harrison,R.; Smith, D.J.T. - Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. **Atmospheric Environment** (1999) 2771–2781.

Cavalli, F.; Putaud, J.P. - Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. **Atmospheric Measurement Techniques**. (2010) 79–89.

Cavalli, F.; Putaud, J.P. - Toward a standardized thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: The EUSAAR protocol. **Atmospheric Measurement Techniques**. (2008).

Cerqueira, M. A.; Pio,C.; Afonso, J.V.; Santos,C.N.- Níveis de carbono particulado na precipitação: observações efectuadas em Aveiro durante o ano de 2003. Actas das Conferências Nacionais de Ambiente (2003).

Cheng, Y.; Zheng,M.; He, K.; Chen, Y. Yan,B.; Russel, A.G.; Shi,W. - Black carbon measurement in a coastal area of south China. **Journal of Geophysical Research**. (2006)

Cheng, Y.; Zheng,M.; He, K.; Chen, Y. Yan,B.; Russel, A.G.; Shi,W - Comparison of two thermal-optical methods for the determination of organic carbon and elemental carbon: Results from the southeastern United States. **Atmospheric Environment**. (2011) 1913–1918.

Chien, S.; Huang,Y.; Chuang,S.; Yang,H. - Effects of Biodiesel Blending on Particulate and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions in Nano / Ultrafine / Fine / Coarse Ranges from Diesel Engine. **Aerosol and Air Quality Research** 9:1 (2009) 18–31.

Chow, J.; Watson, J.G.; Chen, A.; Arnott,W.; Moosmüller, H.; Fung,K. - Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols. **Environmental science & technology**. (2004) 4414–22.

Chu, S.H. - Stable estimate of primary OC/EC ratios in the EC tracer method. **Atmospheric Environment**. (2005) 1383–1392.

Clarke, A. G.; Willison, M. J. - A comparison composition of urban and rural aerosol using Dichotomous samplers. **Atmospheric Environment** (1984) 1767–1775.

Curry, L. A.; Cashier, H.; Cary, R. - Critical Evaluation of Interlaboratory Data on Total, Elemental, and Isotopic Carbon in the Carbonaceous Particle Reference Material, (2002) 279–298.

Custódio, D.; Pinho,I.; Cerqueira,M.; Nunes,T.; Pio,C. - Indoor and outdoor suspended particulate matter and associated carbonaceous species at residential homes in northwestern Portugal. **The Science of the total environment**. (2014) 72–6.

De la Campa,A.M.; Pio,C.; de la Rosa,J.D.; Querol,X.; González-Castanedo,Y. Characterization and Origin of EC and OC Particulate Matter near the Doñana National Park (SW Spain) **Environmental Research** (2009).

Decesari, S.; Facchini, M.C.; Matta,E.; Lettini,F.; Fuzzi,S.; Tagliavini,E.; Putaud,J. - Chemical features and seasonal variation of the aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley , Italy. **Atmospheric Environment** (2001) 3691–3699.

Dockery, D.W.; Pope, C.A.; Xu, X.; Spengler, J.D.; Ware, J.H.; Fay, M.E.; Ferris, B.G.; Jr, Speizer, F.E.;- An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. **The New England Journal Of Medicine** (1993).

Feng, J.; Zhong, M.; Xu, B.; Du,Y.; Wu, M.; Wang, H.; Chen, C. - Concentrations, seasonal and diurnal variations of black carbon in PM_{2.5} in Shanghai, China. **Atmospheric Research**. (2014) 1–9.

Gray, H. A.; Cass, G.R.; Huntzicker, J.J.; Heyerdahl, E.K.; Rau, J.- Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles. **Environmental science & technology**. (1986) 580–9.

Hansen, A. D. A.; - The Aethalometer Manual. Magee Scientific Company (2005).

Hansen, A. D. A.; Rosen, H.; Novakov, T. - The aethalometer - An instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles. **Science of Total Environment & Technology**. (1984) 191–196.

He, K.; Yang, F.; Ma, Y.; Zhang,Q.; Yao,X.; Chan, C.K.; Cadle,S.; Chan, T.; Mulawa, P.. - The characteristics of PM_{2.5} in Beijing , China. **Atmospheric Environment** (2001) 4959–4970.

Hildemann, L.M., Cass, G.R.; Mazureks, M.A. “Mathematical Modeling of Urban Organic Aerosol : Properties Measured by High-Resolution Gas Chromatography” **Environmental. Science and Technology** (1993) 2045–2055.

Hitzenberger, R.; Jennings, S.G.; Larson, S.M.; Dillner, A.; Cachier, H.; Galambos, Z.; Rouc, A.; Spain, T.G. - Intercomparison of measurement methods for black carbon aerosols. **Atmospheric Environment**. (1999) 2823–2833.

Hitzenberger, R.; Tohno, S. - Comparison of black carbon (BC) aerosols in two urban areas: concentrations and size distributions. **Atmospheric Environment** (2001).

Hitzenberger, R.; Petzold, H.; Bauer, P.; Ctyroky, P.; Pouresmaeil, L.; Puxbaum,L. - Intercomparison of Thermal and Optical Measurement Methods for Elemental Carbon and Black Carbon at an Urban Location. **Environmental Science & Technology**. (2006) 6377–6383.

Hoffer, A.; Weingartner, E.; Kleefeld, S.; Jennings, S.G. - Role of organic and black carbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites. **Atmospheric Environment** (2001) 6231–6244.

Jacobson, M.Z. - Global direct radiative forcing due to multicomponent anthropogenic and natural aerosols **Journal of Geophysical Research: Atmospheres** (2001).

Jankowski, N.; Schmidl, C.; Marr, I.; Bauer, H.; Puxbaum,H.;- Comparison of methods for the quantification of carbonate carbon in atmospheric PM₁₀ aerosol samples. **Atmospheric Environment**(2008) 8055–8064.

Jeong, C.; Hopke, P.K.; Kim,E.; Lee, D.; - The comparison between thermal-optical transmittance elemental carbon and Aethalometer black carbon measured at multiple monitoring sites. **Atmospheric Environment**. (2004) 5193–5204.

Kaplan, I. R.; Gordon, R. J. - Non-Fossil-Fuel Fine-Particle Organic Carbon Aerosols in Southern California Determined During the Los Angeles Aerosol Characterization and Source Apportionment Study. **Aerosol Science and Technology**. (1994) 343–359.

Kittelsin, D. B. - Engines and nanoparticles: A Review. **Journal of Aerosol Science** (1998) 575–588.

Kompalli, S.; Kumar, S.; Suresh, K.; Moorthy,K.; Manoj, M.R.; Kumar, N.V.P.; Shaeb, K. Joshi, A. - Aerosol black carbon characteristics over Central India: Temporal variation and its dependence on mixed layer height. **Atmospheric Research**. . 147-148:2014) 27–37..

Kuhlbusch, T.; Thomas, A. J.; Hertlein, A.; Lothar, T.Z.; Schu, W. - Sources, determinaion, monitoring and transport of carbonaceous aerosols in Mainz. **Atmospheric Environment** (1998) 1097–1110.

La Campa, A M.; Sánchez, D.E. - Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Doñana National Park (SW Spain). **Environmental research**. . ISSN 1096-0953. 109:6 (2009) 671–81.

Laden, F.; Schwartz, J.; Speizer, F.E.; Dockery, D.W. - Reduction in fine particulate air pollution and mortality: extended follow-up of the Harvard Six Cities Study).

Lane, T.E.; Pinder, R.W.; Shrivastava, M.; Robinson, A.L.; Pandis, S.N. - Source contributions to primary organic aerosol: Comparison of the results of a source-resolved model and the chemical mass balance approach. **Atmospheric Environment**. 41:18 (2007) 3758–3776.

Larson, S. M.; Cass, G. R.; Gray, H. A. - Atmospheric Carbon Particles and the Los Angeles Visibility Problem. **Aerosol Science and Technology**. (1989) 118–130.

Lavanchy, V. M. H.; Gäggeler, H.W.; Nyeki, S.; Baltensperger, U. - Elemental carbon (EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfraujoch. **Atmospheric Environment**. (1999) 2759–2769.

Lonati, G.; Ozgen, S.; Giugliano, M.;Butelli, P.; Romele, L.; Tardivo, R. - Major chemical components of PM_{2.5} in Milan (Italy). **Atmospheric Environment**. (2005) 1925–1934.

Lonati, G.; Ozgen, S.; Giugliano, M. - Primary and secondary carbonaceous species in PM_{2.5} samples in Milan (Italy). **Atmospheric Environment**. (2007) 4599–4610.

Lough, G. C.; Schauer, J. J.; Lawson, D. R. - Day-of-week trends in carbonaceous aerosol composition in the urban atmosphere. **Atmospheric Environment**. (2006) 4137–4149..

Massabò, D.; Bernardoni, V.; Bove, M.C.; Brunengo, A.; Cuccia, E.; Piazzalunga,P;; Pratti, P.; Valli, G.; Vecchi, R. - A multi-wavelength optical set-up for the characterization of carbonaceous particulate matter. **Journal of Aerosol Science**.

- Me, E.; Hanson, H.C.; Karlsson, H.; Gelencse, A.; Kiss, G.Y.; Krivacsy, Z. - The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol particles. **Atmospheric Environment**. (1999) 2745–2750.
- Motallebi, N.; Tran, H.; Croes, B.E.; Larsen, L.C.; - Day-of-Week Patterns of Particulate Matter and Its Chemical Components at Selected Sites in California. **Journal of the Air & Waste Management Association**. (2003) 876–888.
- Ning, Z. K.L. Chan, K.C.; Wong, D.W.; Močnik, G.; Zhou, J.H. Cheung, C.S. - Black carbon mass size distributions of diesel exhaust and urban aerosols measured using differential mobility analyzer in tandem with Aethalometer. **Atmospheric Environment**. (2013) 31–40.
- Novakov, T.; Hegg, D. A.; Hobbs, P. V. - Airborne measurements of carbonaceous aerosols on the East Coast of the United States. Sampling and Analytical Methods. **Journal of Geophysical Research** (1997) 23–30.
- Pandis, S. N.; Harley, G.R.; Casst, G.R.; Seinfeld, J.H. - Secondary organic aerosol formation and transport. **Atmospheric Environment**. (1992) 2269–2282.
- Petzold, A.; Ogren, J.A.; Fiebig, M.; Laj, P.; Li, U.; Baltensperger, U.; Holzer-Popp, T. - Recommendations for reporting “black carbon” measurements. **Atmospheric Chemistry and Physics** (2013) 8365–8379
- Pio, C. A.; Legrand, M.; Oliveira, T.; Afonso, J.; Santos, C.; Caseiro, A.; Fialho, P. - Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe. **Journal of Geophysical Research**. (2007) D23S02.
- Pio, C.A.; Cerqueira, M.; Harrison, R.H.; Nunes, T.; Mirante, F.; Alves, C.; Oliveira, C.; de la Campa, A.S.; Artiñano, B.; Matos, M. - OC/EC ratio observations in Europe: Rethinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. **Atmospheric Environment** (2011) 6121–6132.
- Pio, C.A.; Mirante, F.; Oliveira, C.; Matos, M.; Caseiro, A.; Oliveira, C.; Querol, X.- Size-segregated chemical composition of aerosol emissions in an urban road tunnel in Portugal. **Atmospheric Environment** (2013) 15–25.
- Pope, C. A. Burnett, R.T.; Thun, M.J.; Calle, E.E.; Krewski, D.; Thurston, G.D. - Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. **American Medical Association** (2002).
- Pöschl, U. - Aerosol particle analysis: challenges and progress. **Analytical and bioanalytical chemistry** (2003) 30–2.
- Pöschl, U. - Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. **Angewandte Chemie (International ed. in English)** (2005) 7520–40.
- Putaud, J.-P.; Raes, F.; Van Dingenen, R.; Brüggemann, E.; Facchini, M.C.; Decesari, S.; Fuzzi, S. - A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. **Atmospheric Environment**. (2004) 2579–2595.

Querol, X.; Alastuey, A.; Viana, M.; Moreno, T.; Reche, C.; Minguillón, M.C.; Ripolli, A. - Variability of carbonaceous aerosols in remote, rural, urban and industrial environments in Spain: implications for air quality policy. **Atmospheric Chemistry and Physics** (2013) 6185–6206.

Ramachandran, S.; Kedia, S. - Black carbon aerosols over an urban region: Radiative forcing and climate impact. **Journal of Geophysical Research** (2010).

Ramanathan, V.; Carmichael, G.; - Global and regional climate changes due to black carbon. **Nature** (2008) 221–227.

Reisinger, P.; Wonaschültz, A.; Hitzenberger, R.; Petzold, A.; Bauer, H.; Jankowski, N.; Puxbaum, H.; Chi, X.; Maenhaut, W.. - Intercomparison of measurement techniques for black or elemental carbon under urban background conditions in wintertime: influence of biomass combustion. **Environmental science & technology** (2008) 884–9.

Saha, A.; Desplau, S. - Seasonal and diurnal variations of black carbon aerosols over a Mediterranean coastal zone. **Atmospheric Research**. (2009) 27–41.

Salma, I.; Chi, X.; Maenhaut, W. - Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary. **Atmospheric Environment** (2004) 27–36.

Sandradewi, J.; Prévot, A.S.H.; Weingartner, E.; Schmidhauser, R.; Gysel, M.; Baltensperger, U. - A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. **Atmospheric Environment** (2008) 101–112.

Schauer, J. J.; Rogge, W. F.; Hildemann, L. M. - Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. **Atmospheric Environment** (1996) 3837–3855.

Shah, J. J.; Johnson, R.L.; Heyerdahl, E.K.; Huntzicker, J.J. - Carbonaceous Aerosol at Urban and Rural Sites in the United States. **Journal of the Air Pollution Control Association** (1986) 254–257.

Shindell, D.; Kuylensstierna, J.C.I; Vignati, E.; Van Dingenen, R.; Amann, M.; Klimont, Z.; Anenberg, S.C.. - Simultaneously mitigating near-term climate change and improving human health and food security. **Science** (2012) 183–9.

Tohno, S.; Kasahara, M.; Hitzenberg, R.; Robert, H.; - Long-term characterization of carbonaceous aerosol in Uji, Japan. **Atmospheric Environment** (2002) 1267–1275.

Turpin, B. J.; Huntzicker, J. J. - Secondary Formation of organic aerosol in the Los Angeles Basin a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations. 25:2 **Atmospheric Environment** (1991).

Turpin, B. J.; Huntzicker, J. J. - Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. **Atmospheric Environment** (1995).

Van Dingenen, R.; Raes, F.; Putaud, J.; Baltensperger, U.; Charron, A.; Facchini, M.C.; Decesari, S.; Fuzzi, S.; Gehrig, R.; Hansson, H.C.; Harrison, R.; Hügl, C.; Jones, A.M.;

Laj,P.; Lorbeerh,G.; Maenhaut,W.; Palmgren,F.; Querol, X.; Rodriguez, S.; Schneider,J.; Ten Brink,H.; Tunved,P.; Wehner,B.; Weuingartner,E.; Wiedensohler,A.; A European aerosol phenomenology—1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. **Atmospheric Environment**.(2004)

Viana, M. Maenhaut, H.M.; Ten Brink, H.M.; Chi, X.; Weijers, E.; Querol, X.; Alastuey, A.; Miküska, P.; Vecera, Z. - Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities. **Atmospheric Environment** (2007) 5972–5983.

Vodička, P.; Schwarz, J.; Ždímal, V. - Analysis of one year's OC/EC data at a Prague suburban site with 2-h time resolution. **Atmospheric Environment** (2013) 865–872.

Wagener, S.; Langner, M.; Hansen, U.; Moriske, H.; Endlicher, W. - Assessing the Influence of Seasonal and Spatial Variations on the Estimation of Secondary Organic Carbon in Urban Particulate Matter by Applying the EC-Tracer Method. **Atmosphere**. . (2014) 252–272.

Watson, J. G.; - Comparison and evaluation of in situ and filter carbon measurements at the Fresno Supersite. **Journal of Geophysical Research** (2002) 8341.

Wählinj,P.; A European phenomenology—1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. **Atmospheric Environment** (2004) 2561–2577.

Weingartner, E.; Saathoff, E.H.; Schnaiter, M.; Streit, N.; Bitnar, B.; Baltensperger, U.-- Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. **Journal of Aerosol Science**. . ISSN 00218502. 34:10 (2003) 1445–1463. doi: 10.1016/S0021-8502(03)00359-8.

Yu, S.; Dennis, R.L.; Bhawe, P.V.; Eder, B.K.; - Primary and secondary organic aerosols over the United States: estimates on the basis of observed organic carbon (OC) and elemental carbon (EC), and air quality modeled primary OC/EC ratios. **Atmospheric Environment** (2004) 5257–5268.

Zhao, P.; Dong, F.; Yang, Y.; He, D.; Zhao, X.; Zhang, W.; Yao, Q.; Liu, H. - Characteristics of carbonaceous aerosol in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China. **Atmospheric Environment** (2013) 389–398.

Zheng, M.; Cass, G.R.; Schauer, J.J.; Edgerton, E.S. -Source Apportionment of PM_{2.5} in the Southeastern United States Using Solvent-Extractable Organic Compounds as Tracers. **Environmental Science & Technology** (2002) 2361–2371.

Anexos

1. Incêndios registados no ano 2013 pelo Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas

/	Área ardida (ha)				
	Distrito	Concelho/Freguesia	Data de início	Povoamento	Mato Total
	Aveiro	Sever do Vouga/Pessegueiro do Vouga	2013-05-25	136	13 149
	Setúbal	Grândola/Azinheira dos Barros	2013-05-31	90	71 161
	Évora	Évora/Torre de Coelheiros	2013-06-05	136	0 136
	Portalegre	Nisa/Montalvão	2013-06-23	82	73 155
	Viseu	Vouzela/Alcofra	2013-06-29	67	48 115
	Porto	Amarante/Aboadela	2013-06-29	35	65 100
	Coimbra	Cantanhede/Tocha	2013-06-30	119	18 137
	Viseu	Viseu/Silgueiros	2013-07-04	36	251 287
	Santarém	Coruche/Erra	2013-07-04	161	5 166
	Aveiro	Sever do Vouga/Talhadas	2013-07-05	723	92 815
	Faro	Aljezur/Aljezur	2013-07-06	7	446 453
	Bragança	Torre de Moncorvo/Carviçais	2013-07-08	0	298 298
	Bragança	Alfândega da Fé/Ferradosa	2013-07-09	1.983	11.723 13.706
	Guarda	Trancoso/Vilares	2013-07-10	179	420 599
	Bragança	Mirandela/Frechas	2013-07-12	7	130 137
	Bragança	Carraceda de Ansiães/Vilarinho	2013-07-14	31	88 119
	Guarda	Trancoso/Palhais	2013-07-20	113	66 179
	Leiria	Figueiró dos Vinhos	2013-07-23	103	0 103
	Beja	Ourique/Santana da Serra	2013-07-30	317	0 317
	Viseu	Moimenta da Beira/Castelo	2013-08-01	203	1.424 1.627
	Viseu	Penedono/Castainço	2013-08-01	31	451 482
	Bragança	Miranda do Douro/Cicouro	2013-08-01	10	313 323
	Viseu	Mangualde/Chãs de Tavares	2013-08-01	5	240 245
	Portalegre	Crato/Crato e Mártires	2013-08-08	174	9 183
	Vila Real	Chaves/Vidago	2013-08-10	120	80 200
	Vila Real	Chaves/Curalha	2013-08-10	103	0 103
	Guarda	Trancoso/Moreira de Rei	2013-08-11	360	606 966
	Viseu	São Pedro do Sul/Sul	2013-08-11	165	160 325
	Porto	Amarante/Lufrei	2013-08-11	90	110 200
	Coimbra	Penacova/Penacova	2013-08-11	145	35 180
	Viseu	Penalva do Castelo/Sezures	2013-08-12	93	603 696
	Viseu	Cinfães/Santiago de Piães	2013-08-12	4	129 133

Viseu	Lamego/Almacave	2013-08-13	0	334	334
Bragança	Torre de Moncorvo/Cardanha	2013-08-13	0	333	333
Viseu	Sátão/Vila Longa	2013-08-13	164	0	164
Coimbra	Miranda do Corvo	2013-08-14	198	10	208
Porto	Penafiel/Santa Marta	2013-08-14	0	125	125
Castelo Branco	Covilhã/Coutada	2013-08-15	810	25	835
Guarda	Guarda/Aldeia Viçosa	2013-08-15	236	352	588
Vila Real	Valpaços/Ervões	2013-08-15	52	334	386
Vila Real	Alijó/Pegarinhos	2013-08-15	3	202	205
Guarda	Celorico da Beira/Rapa	2013-08-15	85	74	159
Vila Real	Vila Real/Abaças	2013-08-15	80	20	100
Viseu	Vila Nova de Paiva/Touro	2013-08-15	0	100	100
Bragança	Mirandela/Lamas de Orelhão	2013-08-16	90	298	388
Vila Real	Valpaços/Ervões	2013-08-16	50	260	310
Leiria	Figueiró dos Vinhos/Bairradas	2013-08-16	182	62	244
Vila Real	Mondim de Basto/Ermelo	2013-08-17	29	326	355
Bragança	Torre de Moncorvo/Adeganha	2013-08-17	0	237	237
Guarda	Seia/Loriga	2013-08-17	0	113	113
Bragança	Vimioso/Matela	2013-08-18	40	64	104
Viana do Castelo	Melgaço/Cousso	2013-08-19	50	640	690
Viana do Castelo	Melgaço/Roussas	2013-08-19	106	282	388
Bragança	Mirandela/Aguieiras	2013-08-19	49	269	318
Viana do Castelo	Arcos de Valdevez/Extremo	2013-08-19	30	268	298
Guarda	Vila Nova de Foz Coa/Almendra	2013-08-19	0	120	120
Viseu	Vouzela/Alcofra	2013-08-20	1.128	394	1.522
Coimbra	Góis/Alvares	2013-08-20	1.060	180	1.240
Viana do Castelo	Viana do Castelo/Montaria	2013-08-20	0	538	538
Castelo Branco	Fundão/Mata da Rainha	2013-08-20	177	253	430
Viseu	Resende/Paus	2013-08-20	0	170	170
Vila Real	Murça/Noura	2013-08-20	120	15	135
Santarém	Benavente/Samora Correia	2013-08-20	124	6	130
Viseu	Castro Daire/Pepim	2013-08-20	109	20	129
Braga	Terras de Bouro/Chamoim	2013-08-20	2	118	120
Vila Real	Vila Pouca de Aguiar/Telões	2013-08-21	556	3.283	3.839
Vila Real	Vila Pouca de Aguiar	2013-08-21	156	1.234	1.390
Vila Real	Valpaços/Vales	2013-08-21	0	1.350	1.350
Viseu	Tondela/Silvares	2013-08-21	599	747	1.346
Guarda	Trancoso/Santa Maria	2013-08-21	399	702	1.101
Viseu	Penalva do Castelo/Antas	2013-08-21	302	692	994
Vila Real	Boticas/Boticas	2013-08-21	229	714	943
Viseu	Resende/Panchorra	2013-08-21	0	351	351
Vila Real	Boticas/São Salvador de Viveiro	2013-08-21	171	50	221
Coimbra	Oliveira do Hospital/Penalva	2013-08-21	80	70	150
Vila Real	Boticas/Sapiãos	2013-08-21	0	100	100

Viseu	Tarouca/Várzea da Serra	2013-08-22	1.497	2.561	4.058
Vila Real	Boticas/Ardãos	2013-08-22	158	375	533
Bragança	Vinhais/Ervedosa	2013-08-22	48	478	526
Viseu	Resende/Felgueiras	2013-08-22	0	365	365
Vila Real	Valpaços	2013-08-22	243	0	243
Bragança	Miranda do Douro	2013-08-22	120	60	180
Viseu	Cinfães/Gralheira	2013-08-22	0	116	116
Guarda	Vila Nova de Foz Coa	2013-08-22	0	112	112
Vila Real	Chaves/Calvão	2013-08-23	167	1.176	1.343
Castelo Branco	Covilhã/Cantar-Galo	2013-08-23	106	836	942
Vila Real	Chaves/Outeiro Seco	2013-08-23	93	681	774
Vila Real	Boticas/Beça	2013-08-23	475	0	475
Vila Real	Boticas/Beça	2013-08-23	62	360	422
Vila Real	Boticas/Sapiãos	2013-08-23	10	400	410
Bragança	Vinhais/Vinhais	2013-08-23	91	312	403
Guarda	Sabugal/Nave	2013-08-23	118	179	297
Vila Real	Chaves/Santo António de Monforte	2013-08-23	20	120	140
Bragança	Mirandela/Fradizela	2013-08-23	63	70	133
Vila Real	Boticas/Codessoso	2013-08-23	68	53	121
Vila Real	Valpaços/Vales	2013-08-24	1.596	100	1.696
Viseu	Cinfães/Alhões	2013-08-24	176	806	982
Viana do Castelo	Ponte de Lima/Correlhã	2013-08-24	259	606	865
Vila Real	Peso da Régua/Sedielos	2013-08-24	0	767	767
Viana do Castelo	Caminha/Dem	2013-08-24	491	59	550
Viana do Castelo	Ponte de Lima/Moreira do Lima	2013-08-24	18	99	117
Viseu	Oliveira de Frades	2013-08-25	1.339	213	1.552
Coimbra	Oliveira do Hospital	2013-08-25	120	710	830
Porto	Baião/Campelo	2013-08-25	0	637	637
Viseu	Mangualde/Santiago de Cassurrães	2013-08-25	36	524	560
Braga	Cabeceiras de Basto/Cavês	2013-08-25	15	236	251
Viseu	Resende/Paus	2013-08-25	63	123	186
Braga	Guimarães/Santa Leocádia	2013-08-25	110	40	150
Vila Real	Alijó/Pegarinhos	2013-08-25	47	95	142
Vila Real	Valpaços/Sanfins	2013-08-25	10	123	133
Viana do Castelo	Ponte de Lima/Gemieira	2013-08-25	0	120	120
Porto	Felgueiras/Jugueiros	2013-08-25	112	0	112
Viseu	Resende/Ovadas	2013-08-26	0	500	500
Guarda	Vila Nova de Foz Coa/Numão	2013-08-26	214	201	415
Viana do Castelo	Arcos de Valdevez/Cabreiro	2013-08-26	170	62	232
Viana do Castelo	Vila Nova de Cerveira/Cornes	2013-08-26	20	185	205
Bragança	Vila Flor/Freixiel	2013-08-27	1.587		3.078
Vila Real	Mondim de Basto/Ermelo	2013-08-27	2.101	645	2.746
Guarda	Figueira de Castelo Rodrigo	2013-08-27	310	253	563
Porto	Amarante/Candemil	2013-08-27	71	233	304

Porto	Baião/Teixeira	2013-08-27	0	104	104
Viseu	Tondela/Guardão	2013-08-28	5.980	861	6.841
Guarda	Vila Nova de Foz Coa/Almendra	2013-08-28	20		1.955
Porto	Baião/Viariz	2013-08-28	286	892	1.178
Porto	Marco de Canaveses/Manhuncelos	2013-08-28	136	635	771
Guarda	Vila Nova de Foz Coa/Muxagata	2013-08-28	32	708	740
Porto	Marco de Canaveses/Soalhães	2013-08-28	28	455	483
Porto	Marco de Canaveses/Soalhães	2013-08-28	179	107	286
Porto	Paços de Ferreira	2013-08-28	149	0	149
Braga	Póvoa de Lanhoso/Travassos	2013-08-28	63	70	133
Coimbra	Mira/Mira	2013-08-28	104	18	122
Viseu	Viseu/Lordosa	2013-08-28	0	100	100
Viseu	Sátão/Ferreira de Aves	2013-08-29	2.097		3.810
Vila Real	Ribeira de Pena/Cerva	2013-08-29	164	327	491
Porto	Marco de Canaveses/Soalhães	2013-08-29	139	204	343
Vila Real	Chaves/Bobadela	2013-08-29	50	250	300
Bragança	Mirandela/Mirandela	2013-08-29	150	0	150
Braga	Amares/Bouro (Santa Marta)	2013-08-29	90	50	140
Braga	Cabeceiras de Basto/Pedraça	2013-08-29	52	56	108
Porto	Paredes/Recarei	2013-08-30	732	0	732
Porto	Marco de Canaveses/Folhada	2013-08-30	18	399	417
Porto	Santo Tirso/Lamelas	2013-08-30	247	0	247
Porto	Penafiel/Eja	2013-08-30	223	0	223
Bragança	Mirandela/São Salvador	2013-08-30	185	10	195
Braga	Guimarães/São Lourenço Sande	2013-08-30	50	50	100
Viana do Castelo	Arcos de Valdevez/Carralcova	2013-09-18	0	100	100
Viana do Castelo	Arcos de Valdevez/Miranda	2013-09-19	82	73	155
Porto	Amarante/Candemil	2013-09-21	597	171	768
Viana do Castelo	Arcos de Valdevez/Vale	2013-09-21	28	228	256
Porto	Santo Tirso/Guimarei	2013-09-21	210	0	210
Braga	Amares/Paranhos	2013-09-21	6	136	142
Leiria	Pombal/Abiul	2013-09-22	11	1.471	1.482
Viana do Castelo	Arcos de Valdevez/Cabreiro	2013-09-22	43	770	813
Braga	Fafe/Serafão	2013-09-22	370	30	400
Aveiro	Arouca/Alvarenga	2013-09-22	245	50	295
Braga	Vieira do Minho/Ruivães	2013-09-22	5	160	165
Braga	Celorico de Basto/Vale de Bouro	2013-09-22	22	110	132
Leiria	Porto de Mós/Serro Ventoso	2013-09-22	8	123	131
Braga	Guimarães/Rendufe	2013-09-22	48	72	120
Viana do Castelo	Monção/Abedim	2013-09-22	2	110	112
Portalegre	Crato/Monte da Pedra	2013-09-23	182	4	186

2. Valores de PM₁₀ obtidos pelo método gravimétrico e retirados da base de dados QualAr.

Tabela 8 - Resultados de PM10 obtidos pelo método gravimétrico

<i>Data</i>	<i>Teflon ($\mu\text{g.m}^{-3}$)</i>	<i>Quartzo ($\mu\text{g.m}^{-3}$)</i>	<i>PM₁₀ ($\mu\text{g.m}^{-3}$)</i>
05/01/2013	68.60	76.43	63.97
08/01/2013	57.03	74.84	61.07
11/01/2013	50.55	48.38	44.99
14/01/2013	29.08	47.48	27.73
17/01/2013	18.70	44.81	1.18
20/01/2013	20.92	28.66	17.26
23/01/2013	23.67	30.66	20.31
26/01/2013	33.26	32.85	22.17
29/01/2013	40.00	45.58	38.89
01/02/2013	29.18		25.76
04/02/2013	45.79		41.01
07/02/2013	39.14		33.38
10/02/2013	37.69	35.10	34.12
13/02/2013	36.14		28.66
16/02/2013	83.68	65.97	59.20
19/02/2013	40.75	0.00	23.40
22/02/2013	28.61	26.47	26.21
25/02/2013	32.59	31.24	25.57
28/02/2013	31.07	30.76	22.37
03/03/2013	21.53	22.34	18.09
06/03/2013	21.62	27.18	18.78
09/03/2013	29.41	27.76	25.27
12/03/2013	19.01	20.48	18.44
15/03/2013	31.82		24.49
21/03/2013	0.17		0.98
24/03/2013	28.37	23.68	21.83
27/03/2013	18.46	19.29	18.44
30/03/2013	29.78	27.47	26.06
02/04/2013	29.70	35.13	22.13
05/04/2013	33.21	29.43	24.29
08/04/2013	24.08	22.12	4.52
11/04/2013	21.73	22.49	18.63
14/04/2013	23.35	26.97	20.11
17/04/2013	37.30	41.41	36.29
20/04/2013	34.90	30.85	18.93

23/04/2013	41.58	36.73	27.14
26/04/2013	47.77	40.41	34.96
29/04/2013	27.90	26.09	5.90
02/05/2013	27.81	29.22	20.50
05/05/2013	36.55		31.96
08/05/2013	33.17	37.74	26.45
11/05/2013	28.46	28.35	20.11
14/05/2013	45.78	36.24	33.09
17/05/2013	15.56	15.72	10.57
20/05/2013	24.52	24.81	17.70
23/05/2013	42.54	43.14	38.94
26/05/2013	30.64	29.28	23.45
29/05/2013	17.29		14.46
01/06/2013	23.39	31.42	17.41
04/06/2013	38.32	49.72	34.02
07/06/2013	26.07	25.52	23.01
10/06/2013	16.65	24.19	10.67
13/06/2013	29.36	39.51	23.50
19/06/2013	20.00	30.49	13.62
22/06/2013	24.80	30.67	19.96
25/06/2013	39.06	46.09	25.67
28/06/2013	42.56	51.74	32.55
01/07/2013	48.03	54.46	42.38
04/07/2013	35.58	44.50	28.32
07/07/2013	0.35	46.80	34.12
10/07/2013	50.53	55.24	42.09
13/07/2013	28.46	34.78	23.99
16/07/2013	44.81	54.00	44.69
19/07/2013	34.25	44.50	28.32
22/07/2013	27.31	34.93	23.70
25/07/2013	20.67	26.03	14.16
28/07/2013	18.92	28.52	16.32
31/07/2013	25.63	30.26	21.39
03/08/2013	21.52	28.00	16.23
06/08/2013	22.87	17.75	17.95
09/08/2013	40.85	42.77	32.11
12/08/2013	36.98	40.42	33.63
15/08/2013	42.14	45.50	38.40
18/08/2013	37.99	26.33	15.73
21/08/2013	45.52	50.63	41.84
24/08/2013	33.41	30.59	25.27
27/08/2013	91.73	82.65	76.36
30/08/2013	82.89	77.03	66.97

02/09/2013	72.12	76.42	63.38
05/09/2013	33.33	39.81	30.43
08/09/2013	29.18	28.97	25.67
11/09/2013	51.57	93.22	36.63
14/09/2013	59.01	51.21	53.89
17/09/2013	60.75	61.90	52.90
20/09/2013	41.16	38.96	31.61
23/09/2013	53.15	53.20	48.18
26/09/2013	36.23	42.81	26.99
29/09/2013	15.49	34.53	12.24
02/10/2013	29.27	37.41	25.37
05/10/2013	25.84	33.37	22.81
08/10/2013	43.29	47.60	37.71
11/10/2013	49.70	49.52	45.28
14/10/2013	19.59	26.47	16.91
17/10/2013	24.46	36.85	17.95
20/10/2013	21.82	36.30	17.16
23/10/2013	34.29	27.02	31.32
26/10/2013	26.63	25.93	22.96
29/10/2013	32.83	36.38	32.60
01/11/2013	36.17	43.17	41.40
04/11/2013	14.73	18.95	15.09
07/11/2013	21.81	29.00	22.17
10/11/2013	23.34	29.93	19.86
13/11/2013	20.09	40.37	32.30
16/11/2013	27.87	38.27	22.72
19/11/2013	27.52	41.56	25.37
22/11/2013	78.96	50.15	65.20
28/11/2013	28.64		18.34
01/12/2013	23.71	21.30	22.76
03/12/2013			44.10
04/12/2013	75.44	67.07	64.26
07/12/2013	61.07	59.51	52.41
10/12/2013	53.80	54.42	46.66
13/12/2013	42.83	46.59	46.22
16/12/2013		43.45	34.22
19/12/2013	30.51	34.41	23.90
22/12/2013	30.82	38.21	32.55
25/12/2013	20.80	26.06	21.34
28/12/2013	26.43	27.57	21.78
31/12/2013	27.29	35.60	16.77
03/01/2014	48.16	51.33	41.94
06/01/2014	17.59	30.71	17.65
09/01/2014	66.35	71.84	58.95

12/01/2014	36.97	48.12	39.48
15/01/2014	18.22	26.37	13.67
18/01/2014	23.21	41.43	20.55
21/01/2014	20.81	33.14	19.22
24/01/2014	59.39		53.64

3. Valores de TC, OC, PC, EC e da razão EC/TC e OC/TC durante todo o período de amostragem

<i>Datas</i>	<i>PC (μgm^{-3})</i>	<i>EC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)</i>	<i>TC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)</i>	<i>OC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)</i>	<i>EC/TC</i>	<i>OC/EC</i>
05/01/2013	12.04	12.80	39.31	26.51	0.33	2.07
08/01/2013	9.62	9.40	31.65	22.25	0.30	2.37
11/01/2013	4.18	9.52	20.61	11.09	0.46	1.16
14/01/2013	2.88	7.03	15.11	8.08	0.47	1.15
17/01/2013	1.34	4.04	7.60	3.57	0.53	0.88
20/01/2013	1.19	2.54	5.96	3.43	0.43	1.35
23/01/2013	2.34	6.10	11.76	5.66	0.52	0.93
26/01/2013	1.66	3.63	8.17	4.54	0.44	1.25
29/01/2013	2.73	5.51	13.49	7.97	0.41	1.45
01/02/2013	2.67	4.83	11.14	6.31	0.43	1.30
04/02/2013	5.19	5.88	16.58	10.70	0.35	1.82
07/02/2013	3.17	6.94	14.96	8.02	0.46	1.15
10/02/2013	3.54	2.67	11.39	8.72	0.23	3.27
13/02/2013	2.84	7.11	14.99	7.88	0.47	1.11
16/02/2013	9.55	7.69	27.47	19.78	0.28	2.57
19/02/2013	7.23	15.25	35.84	20.59	0.43	1.35
22/02/2013	1.24	5.41	10.20	4.79	0.53	0.88
25/02/2013	2.84	6.73	14.97	8.24	0.45	1.22
28/02/2013	2.39	6.38	13.29	6.91	0.48	1.08
03/03/2013	2.14	3.40	9.61	6.21	0.35	1.83
06/03/2013	0.46	2.85	4.86	2.02	0.59	0.71
09/03/2013	0.28	1.41	2.96	1.55	0.48	1.10
12/03/2013	0.38	2.42	4.17	1.75	0.58	0.72

15/03/2013	3.19	4.99	13.27	8.27	0.38	1.66
21/03/2013						
24/03/2013	0.35	0.90	2.07	1.17	0.43	1.31
27/03/2013	0.31	2.81	4.44	1.63	0.63	0.58
30/03/2013	0.63	1.38	3.19	1.81	0.43	1.31
02/04/2013	1.27	3.88	7.18	3.31	0.54	0.85
05/04/2013	1.33	2.21	5.50	3.29	0.40	1.49
08/04/2013	0.07	1.77	2.69	0.92		0.52
11/04/2013	0.53	1.44	2.91	1.46	0.50	1.02
14/04/2013	1.28	2.52	5.88	3.36	0.43	1.33
17/04/2013	1.90	3.30	7.66	4.36	0.43	1.32
20/04/2013	1.38	2.71	6.73	4.02	0.40	1.48
23/04/2013	1.55	5.63	11.21	5.57	0.50	0.99
26/04/2013	1.57	3.54	8.50	4.96	0.42	1.40
29/04/2013	0.97	4.95	8.73	3.78	0.57	0.76
02/05/2013	1.89	6.02	11.54	5.52	0.52	0.92
08/05/2013	2.32	4.87	10.39	5.53	0.47	1.14
11/05/2013	1.70	1.94	5.91	3.97	0.33	2.04
14/05/2013	1.07	2.61	6.31	3.70	0.41	1.41
17/05/2013	0.18	1.71	3.34	1.63	0.51	0.95
20/05/2013	0.95	3.47	7.22	3.75	0.48	1.08
23/05/2013	1.71	3.66	9.41	5.74	0.39	1.57
26/05/2013	0.38	1.17	3.11	1.94	0.38	1.66
29/05/2013	-0.05	0.05	0.02	-0.03		-0.54
01/06/2013	0.89	4.42	8.38	3.96	0.53	0.90
04/06/2013	2.64	5.85	14.53	8.68	0.40	1.48
07/06/2013	0.85	2.79	5.13	2.34	0.54	0.84
10/06/2013	0.52	2.33	3.98	1.66	0.58	0.71
13/06/2013	0.66	2.38	4.79	2.41	0.50	1.01

19/06/2013	0.32	0.91	2.20	1.28	0.42	1.41
22/06/2013	1.24	3.37	7.01	3.64	0.48	1.08
25/06/2013	1.43	6.38	13.80	7.42	0.46	1.16
28/06/2013	2.12	5.71	13.88	8.17	0.41	1.43
01/07/2013	2.62	5.12	11.79	6.67	0.43	1.30
04/07/2013	0.69	6.13	12.47	6.34	0.49	1.03
07/07/2013	2.93	4.44	15.60	11.16	0.28	2.51
10/07/2013	2.98	3.30	10.44	7.14	0.32	2.17
13/07/2013	2.78	1.41	6.96	5.56	0.20	3.95
16/07/2013	3.80	2.16	9.23	7.07	0.23	3.28
19/07/2013	2.42	3.51	9.01	5.50	0.39	1.57
22/07/2013	1.50	2.08	6.33	4.24	0.33	2.03
25/07/2013	0.47	1.15	3.30	2.15	0.35	1.88
28/07/2013	0.44	1.90	3.45	1.54	0.55	0.81
31/07/2013	0.51	1.45	3.40	1.95	0.43	1.34
03/08/2013	0.69	2.33	4.83	2.49	0.48	1.07
06/08/2013	0.83	1.63	4.18	2.55	0.39	1.57
09/08/2013	1.61	7.53	14.66	7.13	0.51	0.95
12/08/2013	2.11	2.71	7.95	5.24	0.34	1.93
15/08/2013	2.41	3.52	10.41	6.89	0.34	1.96
18/08/2013	1.56	1.70	5.57	3.87	0.30	2.28
21/08/2013	2.20	3.59	10.41	6.82	0.34	1.90
24/08/2013	1.12	2.74	7.12	4.38	0.39	1.60
27/08/2013	6.33	12.92	35.84	22.92	0.36	1.77
30/08/2013	4.24	12.40	27.53	15.13	0.45	1.22
02/09/2013	5.38	10.94	31.86	20.91	0.34	1.91
05/09/2013	2.27	5.53	13.45	7.92	0.41	1.43
08/09/2013	2.13	3.72	9.38	5.66	0.40	1.52
11/09/2013	2.69	7.32	15.43	8.10	0.47	1.11

14/09/2013	2.27	5.46	13.48	8.03	0.40	1.47
17/09/2013	2.88	5.52	14.78	9.26	0.37	1.68
20/09/2013	0.35	7.42	12.10	4.68	0.61	0.63
23/09/2013	3.02	4.90	12.12	7.21	0.40	1.47
26/09/2013	0.22	5.37	8.84	3.47	0.61	0.65
29/09/2013	0.26	2.10	2.87	0.77	0.73	0.37
02/10/2013	0.86	6.49	10.33	3.84	0.63	0.59
05/10/2013	1.64	6.36	11.84	5.48	0.54	0.86
08/10/2013	0.93	10.86	18.26	7.40	0.59	0.68
11/10/2013	4.33	7.73	17.66	9.94	0.44	1.29
14/10/2013	0.47	5.68	7.22	1.55	0.79	0.27
17/10/2013	1.35	7.05	10.46	3.41	0.67	0.48
20/10/2013	0.40	2.73	4.51	1.77	0.61	0.65
23/10/2013	0.41	4.49	6.71	2.22	0.67	0.50
26/10/2013	0.93	5.76	9.52	3.76	0.60	0.65
29/10/2013	1.14	6.80	11.65	4.86	0.58	0.71
01/11/2013	2.73	8.45	16.48	8.03	0.51	0.95
04/11/2013	0.14	1.22	2.01	0.79	0.61	0.65
07/11/2013	0.52	5.89	8.39	2.51	0.70	0.43
10/11/2013	0.61	4.73	8.16	3.44	0.58	0.73
13/11/2013	1.88	8.61	16.30	7.68	0.53	0.89
16/11/2013	1.70	5.01	11.35	6.34	0.44	1.26
19/11/2013	1.63	5.82	12.14	6.32	0.48	1.08
22/11/2013	5.33	7.32	21.17	13.85	0.35	1.89
25/11/2013						
28/11/2013						
01/12/2013	1.57	6.28	12.27	5.98	0.51	0.95
04/12/2013	6.91	16.51	35.73	19.21	0.46	1.16
07/12/2013	3.58	12.08	25.69	13.60	0.47	1.13

10/12/2013	2.78	9.71	21.04	11.34	0.46	1.17
13/12/2013	1.90	8.22	14.65	6.43	0.56	0.78
16/12/2013	3.26	6.34	16.17	9.84	0.39	1.55
19/12/2013	0.52	3.33	5.96	2.63	0.56	0.79
22/12/2013	3.25	7.03	17.53	10.50	0.40	1.49
25/12/2013	0.22	0.59	2.22	1.63	0.27	2.76
28/12/2013	0.99	3.74	7.71	3.97	0.48	1.06
31/12/2013	0.48	3.60	6.16	2.56	0.58	0.71
03/01/2014	1.09	4.13	7.04	2.91	0.59	0.70
06/01/2014	0.42	3.81	7.04	3.23	0.54	0.85
09/01/2014	1.83	6.52	12.72	6.19	0.51	0.95
12/01/2014	3.21	4.37	13.31	8.94	0.33	2.04
15/01/2014	0.52	3.44	5.61	2.17	0.61	0.63
18/01/2014	4.26	16.72	30.64	13.91	0.55	0.83
21/01/2014	1.78	4.08	8.41	4.33	0.49	1.06
24/01/2014	3.20	11.05	21.04	9.99	0.53	0.90

4. Valores de EC, OC e TC durante o período de amostragem e usando o protocolo de temperatura do EUSAAR

<i>Datas</i>	<i>PC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)</i>	<i>EC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)</i>	<i>TC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)</i>	<i>OC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)</i>	<i>OC/EC</i>
05/01/2013	15.32	4.96	36.12	31.16	6.28
11/01/2013	8.42	7.98	30.58	22.60	2.83
17/01/2013	2.89	5.62	14.57	8.95	1.59
23/01/2013	1.16	3.64	7.68	4.04	1.11
29/01/2013	3.38	2.00	11.50	9.50	4.75
04/02/2013	9.05	6.62	27.98	21.36	3.23
10/02/2013	0.54	2.17	5.07	2.90	1.33
16/02/2013	1.58	2.58	8.88	6.30	2.44
22/02/2013	1.80	4.38	11.44	7.06	1.61
28/02/2013	0.17	1.38	3.29	1.90	1.38
06/03/2013	1.68	4.89	12.50	7.61	1.56
12/03/2013	2.86	3.25	14.33	11.08	3.40
21/03/2013	3.03	1.61	8.12921	6.52	4.04
27/03/2013	1.30	1.56	5.14	3.58	2.30
02/04/2013	0.24	1.20	4.05	2.85	2.37
08/04/2013	0.65	3.10	7.52	4.42	1.43
14/04/2013	0.20	1.51	3.34	1.83	1.21
20/04/2013	1.14	1.29	4.21	2.92	2.26
26/04/2013	1.19	2.57	8.60	6.03	2.34
02/05/2013	2.02	2.08	8.63	6.55	3.14
11/05/2013	7.35	7.54	30.65	23.11	3.07
17/05/2013	2.18	3.52	9.65	6.12	1.74
23/05/2013	1.62	2.66	7.95	5.29	1.99

29/05/2013	3.96	4.47	16.22	11.74	2.62
04/06/2013	1.42	5.33	11.63	6.30	1.18
10/06/2013	0.56	4.47	8.24	3.78	0.85
19/06/2013	2.74	4.10	11.67	7.57	1.85
25/06/2013	1.10	1.16	3.71	2.55	2.20
01/07/2013	2.07	5.75	12.31	6.56	1.14
07/07/2013	2.95	8.49	20.88	12.38	1.46
13/07/2013	5.49	5.45	18.49	13.05	2.39
19/07/2013	0.54	5.11	7.48	2.36	0.46
25/07/2013	0.94	6.71	10.55	3.84	0.57
31/07/2013	1.64	4.82	10.32	5.50	1.14
06/08/2013	3.22	6.78	16.74	9.96	1.47
12/08/2013	0.58	4.98	8.02	3.04	0.61
18/08/2013	1.67	7.04	14.75	7.71	1.10
24/08/2013	2.94	4.53	12.51	7.98	1.76
30/08/2013	7.06	4.38	20.86	16.48	3.76
05/09/2013					
11/09/2013	5.71	14.66	34.89	20.23	1.38
17/09/2013	2.50	6.45	13.86	7.41	1.15
23/09/2013	0.21	0.37	2.40	2.02	5.40
29/09/2013	0.26	3.29	7.36	4.07	1.24
05/10/2013	0.85	3.11	6.38	3.27	1.05
11/10/2013	3.45	2.74	11.78	9.05	3.30
17/10/2013	1.66	1.33	5.07	3.74	2.81
23/10/2013	2.33	4.97	11.31	6.34	1.27
29/10/2013	4.66	9.59	22.65	13.06	1.36

5. Correlação entre os métodos utilizados para a quantificação do aerossol carbonoso

DATA	EC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)			
	Amostra	DAO	EUSAAR	AETALÓMETRO
05/01/2013	1	12.80	4.96	
08/01/2013	2	9.40	7.98	
14/01/2013	4	7.03	5.62	
26/01/2013	8	3.63	3.64	4.14
10/02/2013	13	2.67	2.00	
16/02/2013	15	7.69	6.62	
12/03/2013	24	2.42	2.17	1.05
20/04/2013	36	2.71	2.58	2.81
23/04/2013	37	5.63	4.38	4.17
17/05/2013	45	1.71	1.38	1.71
04/07/2013	60	6.13	4.89	4.44
07/07/2013	62	4.44	3.25	3.39
16/07/2013	65	2.16	1.61	
22/07/2013	67	2.08	1.56	
25/07/2013	68	1.15	1.20	1.11
03/08/2013	71	2.33	3.10	2.24
06/08/2013	72	1.63	1.51	1.50
18/08/2013	76	1.70	1.29	
21/08/2013	77	3.59	2.57	
24/08/2013	78	2.74	2.08	
02/09/2013	82	10.94	7.54	
05/09/2013	83	5.53	3.52	
08/09/2013	84	3.72	2.66	3.08
17/09/2013	87	5.52	4.47	4.33
20/09/2013	88	7.42	5.33	
23/09/2013	89	4.90	4.47	
26/09/2013	90	5.37	4.10	
29/09/2013	91	2.10	1.16	
02/10/2013	92	6.49	5.75	
08/10/2013	94	10.86	8.49	
11/10/2013	95	7.73	5.45	
14/10/2013	96	5.68	5.11	
17/10/2013	97	7.05	6.71	
26/10/2013	100	5.76	4.82	
01/11/2013	102	8.45	6.78	
07/11/2013	105	5.89	4.98	5.61
13/11/2013	107	8.61	7.04	
19/11/2013	109	5.82	4.53	

22/11/2013	110	7.32	4.38	
28/11/2013	112		0.00	
04/12/2013	114	16.51	14.66	
13/12/2013	117	8.22	6.45	
25/12/2013	121	0.59	0.37	0.73
31/12/2013	123	3.60	3.29	3.61
06/01/2014	125	3.81	3.11	3.73
12/01/2014	127	4.37	2.74	
15/01/2014	128	3.44	1.33	3.43
18/01/2014	129	4.18	4.97	5.66
24/01/2014	131	11.05	9.59	

